

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Estudio de la energía superficial de refuerzos por IGC para su
aplicación en el desarrollo de materiales compuestos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ignacio Baráibar González de Mendoza

Directores

**María Cruz Gutiérrez Herreros
José María Gómez de Salazar y Caso de los Cobos
Susana Osuna Esteban**

Madrid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

PROGRAMA DE QUÍMICA AVANZADA



**Estudio de la energía superficial de refuerzos por
IGC para su aplicación en el desarrollo de
materiales compuestos.**

*MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR PRESENTADA
POR:*

D. Ignacio Baráibar González de Mendoza

Bajo la dirección de los Doctores:

D^a. Maria Cruz Gutiérrez Herreros

D. José María Gómez de Salazar y Caso de los Cobos

D^a. Susana Osuna Esteban

Madrid, 2019

A todos los que me han apoyado, especialmente a los que siempre lo han hecho incansablemente... y principalmente, a mis padres, que les hubiera gustado verlo... Va por vosotros.



UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE
MADRID

**DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS
PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR**

D./Dña. Ignacio Baráibar González de Mendoza,
estudiante en el Programa de Doctorado de Química Avanzada,
de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de
Madrid, como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor y
titulada:

Estudio de la energía superficial de refuerzos por IGC para su aplicación en el desarrollo de Materiales Compuestos.

y dirigida por: D^a. María Cruz Gutiérrez Herreros, D. José María Gómez de Salazar y Caso de los
Cobos y D^a. Susana Osuna Esteban.

DECLARO QUE:

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

En Madrid, a 26 de septiembre de 2019

Fdo.: 

Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en
la primera página de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor.

**ÍNDICE**

ABREVIATURAS	5
INTRODUCCIÓN	11
1 INTRODUCCIÓN.....	13
ANTECEDENTES Y FUNDAMENTO TEÓRICO.....	17
2 MATERIALES COMPUESTOS	19
2.1 INTRODUCCIÓN	19
2.2 REFUERZOS	20
2.2.1 Consideraciones generales.....	20
2.2.2 Fibra de Vidrio.....	22
2.2.3 Fibra de Carbono	24
2.2.4 Otros tipos de refuerzos	25
2.3 MATRICES	26
2.3.1 Generalidades: matrices termoestables y termoplásticas.....	26
2.3.2 Polímeros termoestables de uso frecuente en materiales compuestos	28
2.3.3 Polímeros termoplásticos de uso frecuente en materiales compuestos.....	31
2.4 PRESENTACIONES COMERCIALES DE LOS CONSTITUYENTES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA.....	33
2.4.1 Ensamajes y tratamientos superficiales.....	33
2.4.2 Combinaciones fibra-resina.....	34
2.5 CARGAS Y ADITIVOS	35
2.5.1 Cargas	35
2.6 INTERFASE FIBRA-MATRIZ:	36
2.6.1 Unión en la interfase	36
2.6.2 Métodos directos e indirectos de ensayo de interfases.	38
3 FENÓMENOS DE SUPERFICIE	39
3.1 INTERACCIONES ENTRE DISTINTAS FASES.....	40
3.1.1 Componente atractiva de las fuerzas de VdW: Interacciones Keesom, Debye y London.....	41
3.1.2 Enlaces por puentes de hidrógeno.....	42
3.1.3 Enlaces de coordinación tipo π	45
3.2 CROMATOGRAFÍA DE GASES.....	46



3.2.1	Conceptos fundamentales en cromatografía	47
3.3	CROMATOGRAFÍA DE GASES INVERSA (IGC).....	50
3.3.1	Cálculo de las componentes de energía superficial según la teoría tradicional de IGC.	51
3.3.2	Componente de London o Componente dispersiva γ_s^d	53
3.3.3	Componente específica γ_s^{sp} de una superficie.....	56
4	ESTADO DEL ARTE.....	64
4.1	FUNDAMENTOS	67
4.1.1	Componente dispersiva de la energía libre superficial.	67
4.1.2	Componente específica de la energía libre superficial.	70
4.1.3	Propiedades ácido-base.	71
4.2	APLICACIONES.....	71
4.2.1	Materiales poliméricos.	72
4.2.2	Industria farmacéutica.....	74
4.2.3	Compuestos inorgánicos.....	75
4.2.4	Materiales planos.....	76
4.2.5	Sílice.....	77
4.2.6	Zeolitas	79
4.2.7	Nanomateriales.....	79
4.2.8	Surfactantes.....	81
4.2.9	Otros materiales.....	81
4.3	Consideraciones	83
5	OBJETIVOS	86
	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	89
6	DESARROLLO EXPERIMENTAL Y APLICACIÓN DEL MÉTODO DE CÁLCULO.....	91
6.1	COLUMNAS CROMATOGRÁFICAS.....	93
6.2	MATERIALES DE ESTUDIO	94
6.3	SONDAS PATRÓN	96
6.4	SERIES HOMÓLOGAS.....	97
6.4.1	N-ALCANOS	97
6.4.2	N-ALCOHOLES	98
6.5	SONDAS ÁCIDO-BASE	98
6.6	MÉTODO DE CÁLCULO.....	106



6.6.1 CONSIDERACIÓN DE LAS INTERACCIONES DE DEBYE	106
6.6.2 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE REFUERZOS PARA MATERIALES COMPUESTOS.....	116
7 CARACTERIZACIÓN DE COLUMNAS E INTERACCIONES ENTRE REFUERZOS Y MATRIZ	121
7.1 CARACTERIZACIÓN DE LA COLUMNA DE POLIETILENO PATRÓN.....	123
7.2 CARACTERIZACIÓN DE LA FIBRA DE CARBONO AS4 12K.....	127
7.3 CARACTERIZACIÓN DE LA FIBRA DE VIDRIO	135
7.4 CARACTERIZACIÓN DE BOLAS DE VIDRIO	144
7.5 CARACTERIZACIÓN DEL COBRE.....	150
7.6 CARACTERIZACIÓN DE RESINA CIANOÉSTER	155
7.7 ESTIMACIÓN DE INTERACCIONES ENTRE REFUERZOS ESTUDIADOS Y MATRIZ CIANOÉSTER.....	159
8 OTRAS INTERACCIONES ESPECÍFICAS	161
8.1 POR PUENTES DE HIDRÓGENO.....	161
8.2 ENLACES TIPO π	170
CONCLUSIONES	175
9 CONCLUSIONES.....	177
10 TRABAJOS FUTUROS.....	180
RESUMEN EN CASTELLANO	181
RESUMEN EN INGLÉS	189
CONCLUSIONS.....	195
BIBLIOGRAFÍA	197
FIGURAS Y TABLAS	213
CURRICULUM VITAE.....	219



INDICE





ABREVIATURAS



ABREVIATURAS





ABREVIATURAS



MCMP	Materiales Compuestos de Matriz Polimérica
PAN	Poliacronitrilo
CVD	Deposición química en fase vapor
HDPE	Polietileno de alta densidad
BMI	Bismaleimidas
PEEK	Poliéter-éter-cetonas
PA	Poliamidas
PEI	Polieterimida
PPS	Polisulfuro de fenileno
DGEBA	Diglicidil-éter del bisfenol-A
PEKK	Poliéter-cetona-cetona
PS	Polisulfonas
PP	Polipropileno
PREPREG	Preimpregnado
SMC	Sheet Moulding Compounds
ILSS	Ensayo de cortadura interlaminar
IGC	Cromatografía de Gases Inversa
VdW	Van der Walls
μ	Momento dipolar
α	Polarizabilidad
ν	Frecuencia de ionización
ε	Permisividad eléctrica
h	Constante de Planck
R_{12}	Distancia entre dos átomos
K_C	Constante de distribución
$[A]_s$	Concentración del soluto A en la fase sólida (s)



ABREVIATURAS



$[A]_m$	Concentración del soluto A en la fase móvil (m)
k	Factor de retención
V_m	Volumen de soluto en la fase móvil
V_s	Volumen de soluto en la fase estacionaria
β	Relación entre V_m y V_s
t_M	Tiempo muerto
t_R	Tiempo de retención
F_c	Flujo de gas en la columna
V_R	Volumen de retención
V_M	Volumen muerto
I	Índice de Kóvats
W_a	Energía de interacción entre el gas y el sólido
W_a^d	Energía de las interacciones dispersivas débiles
W_a^{sp}	Energía de las interacciones polares
$-\Delta G_a$	Energía libre de adsorción
γ_s	Energía superficial del sólido
γ_s^d	Componente de London de la energía superficial
γ_s^{sp}	Componente específica de la energía superficial
γ_L^d	Componente dispersiva de la energía libre del soluto
RH	serie homóloga de los alcanos
PE	Polietileno
a	Área de contacto
P_0	Presión de vapor
T_b	Punto de ebullición
P_D	Refractividad molecular



ABREVIATURAS



χ^T	Índices topológicos
DN	Carácter donador de electrones
AN	Carácter aceptor de electrones
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
Ka _s	Carácter ácido de la fase estacionaria
Kb _s	Carácter básico de la fase estacionaria
DDS	Sistema de administración de fármacos
PET	Poli (etilen tereftalato)
SEM	Microscopía electrónica de barrido
XPS	Espectroscopia electrónica de rayos X
LC	Cristal líquido
ROH	Serie homóloga de los alcoholes
RBz	Serie homóloga de los alquilbencenos
FID	Detector de ionización de llama
P _i	Presión a la entrada de la columna
t _e	Tiempo de elución
T _a	Temperatura ambiente
FV	Fibra de vidrio
THF	Tetrahidrofurano
BV	Bolas de vidrio
FE	Resina fenólica
SZ	Sizing
-OH	Grupo hidroxilo
MeOH	Metanol
EtOH	Etanol
PrOH	Propanol



ABREVIATURAS



ButOH	Butanol
HexOH	Hexanol
HepOH	Heptanol
CHCl ₃	Cloroformo
Et ₂ O	Éter etílico
CH ₃ CN	Acetonitrilo
CH ₂ Cl ₂	Cloruro de metileno
CH ₃ CHOHCH ₃	Isopropanol
CH ₃ COCH ₃	Acetona
CH ₃ COOEt	Acetato de etilo
Bz	Benceno
γ^A	Energía libre superficial debida a los centros activos ácidos o aceptores de electrones de la superficie
γ^B	Energía libre superficial debida a los centros activos básicos o dadores de electrones de la superficie
-Ph	Radical fenilo
W_a London	Interacciones de London (apolares)
W_a Keesom	Interacciones de Keesom (ácido-base)
W_a Debye	Interacciones de Debye (dipolo-dipolo inducido)
W_a OH	Interacciones del grupo hidroxilo
AN	Carácter aceptor de electrones según Gutmann
DN	Carácter de donador de electrones según Gutmann
AN *	Carácter aceptor de electrones corregido por Riddle Fowkes
DN *	Carácter de donador de electrones corregido por Riddle Fowkes



INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN





1 INTRODUCCIÓN

Los materiales de forma global se pueden clasificar en metálicos, cerámicos, poliméricos y compuestos. Un material compuesto es aquel formado por dos o más materiales distintos, sin interacciones químicas entre sí, que presenta propiedades superiores a las de sus componentes por separado¹.

El material compuesto más común y utilizado desde más antiguo como material de construcción es la madera, que es una matriz de lignina reforzada por fibras de celulosa². Otro ejemplo de estos tipos de materiales que encontramos en la naturaleza, es el caso de un nido de golondrina o en la historia, en el antiguo Egipto, cuando el hombre fabricaba adobes reforzados con paja. La misión de la paja en el adobe es la de reducir el agrietamiento interno en el seno del barro producido por su secado al sol. Por tanto, la paja no tiene ninguna misión resistente estructural dentro del adobe una vez que éste está seco, aunque sirve para disminuir su agrietamiento y aumentar su resistencia mecánica.

En el siglo XII, los mongoles utilizaban arcos fabricados a partir de un núcleo de madera, con cuerno en la parte interior y tendones en la exterior, unido todo mediante cola animal. También utilizaban corteza de abedul para proteger las uniones³. Es un claro ejemplo en el cual el producto final presenta unas mejores propiedades que sus componentes por separado, ya que el hueso le aporta rigidez a la madera, que es el material habitualmente utilizado en la fabricación de arcos, los tendones aportan resistencia a la flexión y la cola y la corteza de abedul aportan al arco estabilidad estructural. El resultado final es un arco con propiedades resultantes superiores a la madera, los huesos y los tendones por separado.

En el siglo XIX el constructor William Wilkinson solicitó la patente del hormigón armado; el hormigón, por sí solo, resiste bien las tensiones de compresión, no así las de tracción; sin embargo, gracias a las propiedades resistentes del acero en condiciones de tracción, el hormigón armado hace que se puedan realizar elementos estructurales⁴ que se encuentren sometidos a flexión y por tanto, tensionados en alguna zona. Esto supuso un gran avance en el sector de la construcción porque implicó no tener que construir a partir de grandes bloques de piedra, difíciles de manejar y que había que construir a partir de roca, además de la extracción de la cantera. Una de las grandes ventajas que ofrece el hormigón es su gran

¹ E.Barbero, R.Zaera, C.Navarro. Curso de Materiales Compuestos. UCIIM.

² Sjostrom, E. Wood Chemistry. Fundamentals and applications. Ed. Academic Press, (1981).

³ Halpin, John C. Primer on Composite Materials Analysis. CRC Press. ISBN 0-87762-754-1. (1992).

⁴ T. Keller. Progress in Structural Engineering and Materials, 3, 2, 132-140 (2001).

permisividad en el diseño, ya que se adapta a la forma del recipiente que utilizemos, además de poder fabricarse en cualquier lugar, ser barato, resistente al fuego...

A partir de la segunda guerra mundial se empieza a desarrollar el uso de materiales compuestos en aeronaves, en concreto aviones de combate y supone el inicio de la utilización de fibra de vidrio y de los materiales compuestos en general en la industria aeronáutica y armamentística. Aunque en el primer momento sólo se utilizan para partes específicas, como radomos o bordes de ataque, en la actualidad suponen al menos un 40% de la estructura de un avión y pueden llegar hasta un 60% en algunos casos.

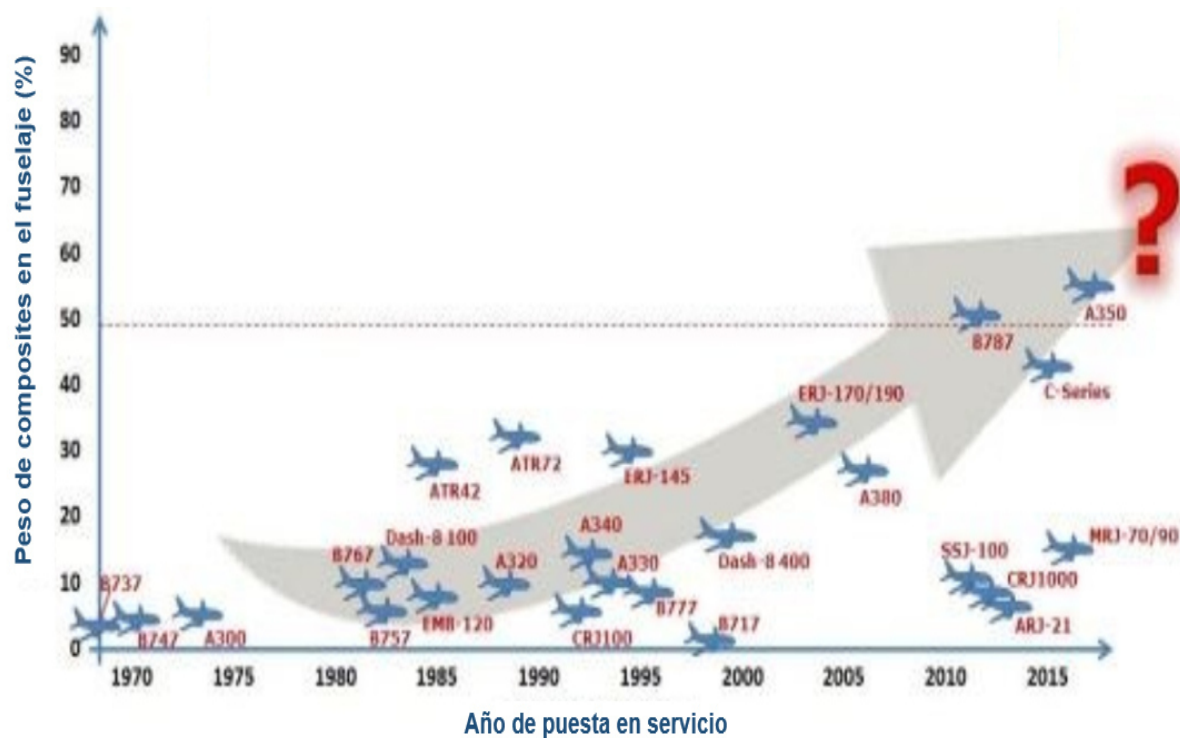


Figura 1. Evolución de los composites en aviones comerciales.⁵

En la actualidad los materiales compuestos están presentes en muchos sectores de la sociedad, como la construcción, transportes, industria deportiva, industria naval, industria biomédica⁶... pero los compuestos de altas prestaciones son los grandes protagonistas de la industria aeroespacial⁷.

⁵ <http://www.compositesworld.com/blog/post/sampe-europe-highlights-composites-face-challenges-in-next-commercial-airframes/>, 10/13/2015.

⁶ Joseph Jagur-Grodzinski. Polymers for Advanced Technologies, 17,6, 395-418 (2006).

⁷ W. Buchgraber. Material wissenschaft und Werkstofftechnik, 34, 4, 317-321 (2003).

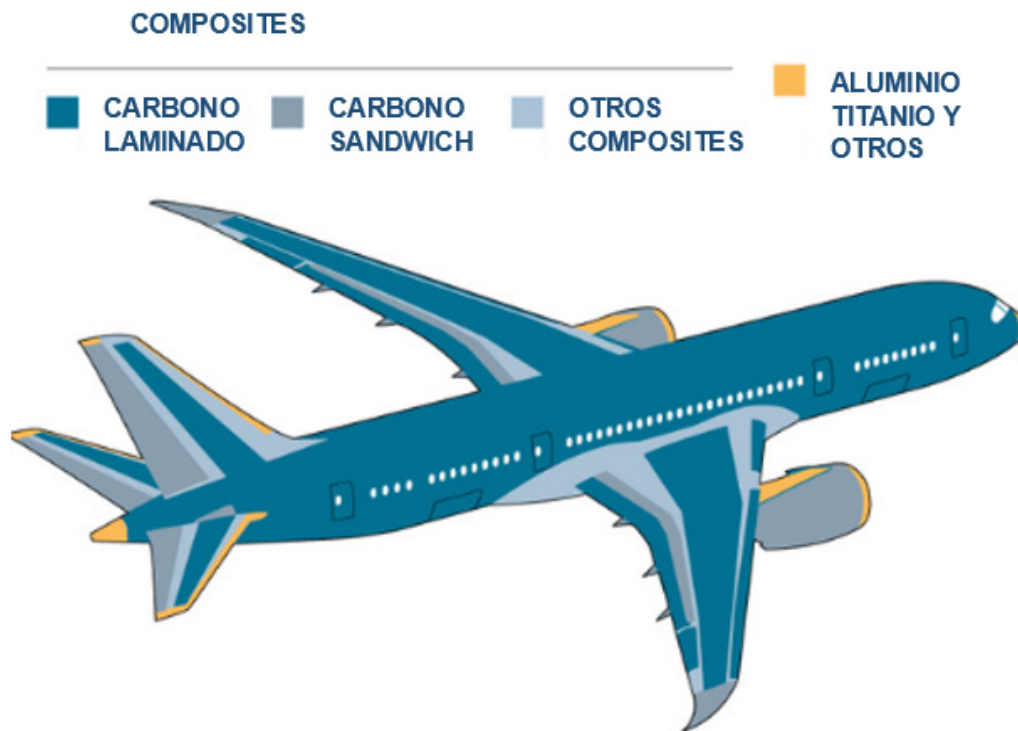


Figura 2. Materiales del fuselaje del Boeing 787 Dreamliner.⁸

Un material compuesto propiamente dicho está formado por un **refuerzo**, que dota de propiedades mecánicas al material y una **matriz** que le da consistencia y protege al refuerzo de factores ambientales, además de aportar propiedades mecánicas y físico-químicas. Para que las propiedades del material sean buenas, la unión entre los dos componentes debe de ser lo más homogénea posible. Dicha unión se conoce con el nombre de **interfase**⁹ y es la responsable de la transferencia de cargas entre el refuerzo y la matriz, por esto cuanto mejor sea la interfase, mejor se producirán las transferencias de cargas y el material presentará mejores propiedades. Por tanto, la interfase es un factor determinante en el diseño de materiales compuestos.

Para el estudio de interfases existen distintos métodos, unos directos que estudian las propiedades del material ya conformado mediante ensayos de distintas propiedades tanto mecánicas como físico-químicas y otros indirectos que estudian las propiedades de refuerzo y matriz por separado y ven la posible afinidad entre ellos para formar un material homogéneo.

⁸ <http://www.boieng.com/>, 10/13/2015.

⁹ F. Yang, R. Pitchumani. Polymer Composites, 26, 2, 193-208. (2005).



Dentro de estos métodos indirectos, está la cromatografía de gases inversa (IGC). Mediante esta técnica se pueden realizar estudios de superficie de sólidos y se obtiene información sobre la actividad de dicha superficie, aunque no aporta datos sobre los átomos o grupos funcionales que originan dicha actividad ^{10 11 12 13 14}. Mediante IGC podemos estimar cómo de apolar¹⁵ o de ácida o básica es una superficie y así su afinidad hacia distintos grupos funcionales. Por tanto podemos hacer un “mapa superficial” y así predecir con quién tenderá a interactuar, aunque no podamos identificar directamente a los causantes de esas interacciones.

En este trabajo queremos presentar los resultados obtenidos del estudio, mediante cromatografía de gases inversa, de distintos materiales utilizados como refuerzos en materiales compuestos, así como hacer una “simulación” de la interactividad de dichos refuerzos con una matriz polimérica.

¹⁰ C.M. Dorris, D.G. Gray, J. Colloid Interface Sci., 77, 353 (1980).

¹¹ F.M.Fowkes, J.Phys.Chem., 66, 382 (1982).

¹² S. Katz, D.G. Gray, J. Colloid Interface Sci. 82, 318 (1981).

¹³ Lloyd D.R. Ward T.C., Schreiber H.P., and Pizana C.C. Inverse Gas Chromatography: Characterization of Polymers and other Materials, ACS Symposium Series 391, Washington, DC (1989).

¹⁴ C. Saint Flour, E. Papirer, J. Colloid Interface Sci., 91, 69 (1983).

¹⁵ J. Shultz, L. Laville, C. Martin, J. Adhesion, 23, 1, 45-60 (1987).



ANTECEDENTES Y FUNDAMENTO TEÓRICO



Antecedentes y fundamento teórico





2 MATERIALES COMPUESTOS

2.1 INTRODUCCIÓN

Material compuesto es el formado por dos elementos fundamentales: refuerzo y matriz, con el resultado de un nuevo material cuyas características mecánicas y fisicoquímicas superan a las de sus componentes. El desarrollo de materiales compuestos posibilita sustituir los materiales clásicos, como los metales y aceros, por otros con mejores propiedades mecánicas y menor peso¹⁶. En la industria aeronáutica la reducción de peso supone un gran ahorro en combustible además de una reducción en emisiones de CO₂, eso implica tanto un ahorro económico como mejoras en el medio ambiente. Según Rick Parker, ex director de investigación y tecnología de Rolls-Royce "Quitar 454 kg de peso a un motor equivale a una reducción de consumo de combustible de un 1%. Supone un importante ahorro económico, pero también es bueno para el clima". El peso del motor de un avión de fuselaje ancho puede reducirse prácticamente en 340 kg utilizando materiales compuestos para las hélices y sus carcasas, según Rolls-Royce¹⁷.

Los materiales compuestos de mayor uso e interés en la industria aeronáutica, son los constituidos por una fibra y una matriz polimérica¹⁸:

- Las fibras son responsables de las propiedades mecánicas direccionales, es decir, las ejercidas en la dirección del refuerzo y mejoran las características de la matriz.
- Las matrices son las encargadas de las propiedades mecánicas perpendiculares a las fibras y la resistencia térmica y ambiental del composite, protegiendo las fibras de la erosión mecánica y de los efectos medioambientales como la humedad, entre otros...

La gran variedad de posibles refuerzos y matrices, con las propiedades características de cada uno, hacen que exista un amplísimo número de posibles combinaciones y por tanto, de posibilidades de diseño. En el sector aeronáutico y aeroespacial, los materiales compuestos de matriz polimérica, suponen un alto porcentaje de las partes de una aeronave, dada la flexibilidad de diseño que proporcionan y por sus grandes posibilidades de fabricación¹⁹, así

¹⁶ Askeland, D. Ciencia e ingeniería de los materiales. Ed. International Thomson.

¹⁷ Peggy Hollinger, Financial Times, 15/12/2016.

¹⁸ Hull D., Clyne T.W., "An introduction to composite Materials", Cambridge University Press, 1996.

¹⁹ Composites Manufacturing. S.K. Mazumdar. CRC Press, USA, 2002.



como sus buenas propiedades mecánicas con un peso menor si lo comparamos con los metales.

2.2 REFUERZOS

2.2.1 Consideraciones generales

En los materiales compuestos de matriz polimérica (MCMP) en el mundo aeronáutico, los refuerzos utilizados mayoritariamente son las fibras²⁰. Estas confieren a la estructura fabricada las propiedades de respuesta mecánica de diseño y pueden presentarse de forma dispersa, o de forma continua²¹. Para una fibra continua, el efecto reforzante está marcadamente favorecido en la dirección del eje de la fibra, aunque también tenga influencia en el resto de direcciones de la pieza.

El poder orientar las fibras para que trabajen en las direcciones que se necesiten de la manera más eficaz y para aplicaciones de gran requerimiento mecánico, hace que el refuerzo continuo sea el más apreciado en los materiales compuestos.

Según la constitución química de las fibras, las posibilidades son amplias y una clasificación podría dividir las en las de naturaleza orgánica (aramidas, polietileno de alta densidad o fibras naturales) y las de naturaleza inorgánica (vidrio, carbono, óxidos, carburos, boro, etc.). Una panorámica general de las propiedades básicas de las fibras de refuerzo se muestra en la Tabla 1.

²⁰ Airframe Structural Design. M.C.Y. Niu. Conmilit Press Ltd., USA, 1991.

²¹ Timoshenko S. "Resistencia de Materiales, Tomo I", Capítulo VII, Ed, Espasa-Calpe Madrid.

Tabla 1. Resumen comparativo de valores típicos de diferentes propiedades de fibras para MCMP²².

Fibra	Módulo (GPa)	Resist. Tracción (GPa)	Densidad (Kg/m ³)	Resist. Compr. (GPa)	Resistiv. Elect. (μΩ.m)
Fibras orgánicas					
Kevlar 29	65	2.8	1.44	0.4	
Kevlar 49	125	3.5	1.44	0.4	
Fibras inorgánicas					
Vidrio E	75	3.5	2.58	>0.8	103
Vidrio S	90	4.5	2.46	>1.1	
Boro	415	3.5	2.5-2.6	5.9	8.3
Fibra de carbono a partir de PAN					
T-300	235	3.2	1.76	2.88	15
AS4	235	3.6	1.80	2.69	15
Alambres metálicos					
Acero Inox. (diam.< 50-250 μm)	198	1.0-1.4	8		
Tungsteno (diam.< 25μm)	360	5.5	19.3		
Hilo de cobre	130	0.2-0.3	8,9		17,1
Fibras textiles					
Poliéster (PET)	3-10	0.4-0.8	1.39		

En las distintas aplicaciones de materiales compuestos, las fibras más utilizadas son las de carbono, vidrio y aramida y estas se utilizan en los siguientes casos²³:

- **Fibra de vidrio:** buenas propiedades mecánicas, con un bajo coste de fabricación, lo que favorece su aplicación en elementos con necesidades mecánicas moderadas. Su uso en la industria aeronáutica está reducido a aplicaciones con baja sollicitación mecánica.
- **Fibra de carbono:** excelentes propiedades mecánicas en la dirección axial, siendo el refuerzo preferente de las piezas estructurales en aeronáutica, ya que los componentes muestran altas propiedades específicas, derivadas de su baja densidad. Por contra, su coste es alto y su carácter frágil impide su aplicación en zonas del avión susceptibles de impacto, como bordes de ataque.

²² ASM Handbook, vol.21 (Composites). American Society for Materials, USA, 2001.

²³ Structural Materials Handbook. ESA PSS-03-203.Vol.1. European Space Agency. 1994.



- **Fibra de aramida (Kevlar®):** altísimas propiedades específicas, debidas a su baja densidad y una gran capacidad de absorber deformaciones que la hacen muy útil en aplicaciones en las que las cargas de impacto son un hecho, como la fabricación de chalecos anti balas; su coste es comparable, o inferior, al de la fibra de carbono, pero su utilización es menor pues su gran tenacidad dificulta el mecanizado de las piezas y además, su resistencia térmica es notablemente inferior.

A continuación, analizaremos las fibras de vidrio y carbono que son las más utilizadas en la industria aeroespacial para, finalmente, comentar las características generales de otras fibras, de uso menos habitual y de menor interés en el sector aeronáutico.

2.2.2 Fibra de Vidrio

La fibra de vidrio puede considerarse uno de los materiales más versátiles que se conocen, dadas sus múltiples aplicaciones en numerosos sectores industriales. Su uso en materiales compuestos está basado en sus características mecánicas de rigidez y resistencia.

La fibra de vidrio se obtiene a partir de la fusión de sílice con otros óxidos minerales que permiten distinguir los diferentes tipos de fibra de vidrio comercial. El mineral fundido se hace fluir a través de taladros colimados, bajo un estricto control de temperatura, de donde surgirán los filamentos de vidrio que serán rápidamente enfriados y tratados superficialmente para facilitar, entre otros aspectos, su arrollamiento en bobinas.

Para este material, se distinguen dos categorías: la fibra de vidrio de aplicación general, conocida por vidrio-E, y la de aplicaciones especiales, que tiene diferentes designaciones en función del objetivo concreto de diseño. En las Tablas 2 y 3 se muestra la composición y propiedades de las fibras de vidrio comerciales²⁴.

²⁴ Laguna, O. Ciencia y Tecnología de los materiales plásticos. Vol. II. Revista de plásticos modernos. Pg. 243.

Tabla 2. Composición de fibras de vidrio (%).

Fibra	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZnO	TiO ₂	Zr ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	F ₂
Vidrio-E con boro	56	4–6	12–15	21–23	0,4–4	-	0,2–0,5	-	0–1	0,2–0,4	0,2–0,7
Vidrio-E sin boro	59	-	12	22,6	3,4	-	1,5	-	0,9	0,2	-
Vidrio-ECR	58,2	-	11,6	21,7	2	2,9	2,5	-	1	0,1	-
Vidrio-D	74,5	22	0,3	0,5	-	-	-	-	1	-	Trazas
Vidrio-S	65	-	25	0-9	41219	-	-	0-1	0–0,1	0–0,1	-
Cuarzo	99,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 3. Propiedades de distintas fibras de vidrio.

Fibra	Densidad (Kg/m ³)	Resistencia a tracción (MPa)	Módulo de Young (GPa)	CTE (10 ⁻⁶ /K)	Deformación a rotura (%)
Vidrio-E	2620	3450	81	5	4,9
Vidrio-S	2500	4590	89	5,6	5,7
Vidrio-A	2500	3050	69	8,6	5
Vidrio-ECR	2670	3100 – 3800	80	5,9	4,5 – 4,9
Cuarzo	2150	3400	69	0,5	5

La fibra de vidrio-E abarca el 90% del campo de aplicaciones. De este tipo, se distinguen entre fibras con y sin óxido de boro, siendo aquéllas las certificadas para uso aeronáutico. La presencia o ausencia de boro, que tiende a evitarse por consideraciones medioambientales, afecta a las condiciones térmicas de proceso.

En lo que respecta a las fibras de aplicaciones especiales, las más conocidas son las denominadas con las claves S, D, ECR y las fibras de cuarzo.

- La fibra de vidrio-S es la fibra de alta resistencia mecánica (10%-15% superior a vidrio-E), pudiéndose utilizar a temperaturas más altas que el vidrio convencional.
- La fibra de vidrio-D se caracteriza por su baja constante dieléctrica, por lo que es utilizada como medio de soporte en circuitos electrónicos.



- La fibra de vidrio-ECR es la empleada para mejorar la resistencia a corrosión; en su composición aparecen óxidos de zinc y titanio.
- La fibra de cuarzo, con un contenido en sílice superior al 95%, permite su empleo a muy altas temperaturas, pero además, al ser transparente a la radiación UV y otras radiaciones de longitud de onda superior, se usa como medio de protección de equipos radar.

2.2.3 Fibra de Carbono

Las excelentes características mecánicas de la fibra de carbono, unido a la baja densidad de los materiales con ella fabricados, han conseguido que la aplicación de esta se haya generalizado en el sector aeronáutico y se haya extendido hacia campos más populares (automoción, material deportivo) o infraestructuras (refuerzo de puentes y edificaciones) reemplazando a materiales más convencionales.

Las fibras de carbono se obtienen mediante la pirólisis en medio inerte de precursores en forma de fibra como son el rayón, la brea de petróleo o el poliacrilonitrilo (PAN). A medida que avanza el grado de pirólisis (temperaturas progresivamente mayores), el contenido en carbono de la fibra aumenta, llegando a obtenerse fibras de alto contenido en carbono, con rigidez por encima de 350 GPa (con la consecuente disminución asociada de resistencia y elongación), cuando el contenido en carbón es superior al 99%, se debería hablar de “fibra de grafito”, obtenida a temperaturas de pirólisis por encima de 2000°C.

De los tres precursores, el de mayor implantación es el PAN, pues permite obtener fibras de carbono de buenas propiedades a un coste razonable. Las fibras obtenidas a partir de brea de petróleo, aunque el precursor en sí es más barato, tienen la desventaja de precisar un tratamiento térmico más costoso y complejo para rendir buenas propiedades. La fibra de rayón es la más costosa, y también la de menor uso.

Las fibras de carbono suelen clasificarse en función del rango de valores del módulo elástico, el cual depende del grado de pirolisis o contenido en carbono, hablándose de fibras de alto módulo, de módulo intermedio y de alta resistencia (Tabla 4)²⁵.

²⁵ Handbook of Composite Fabrication. Editor: G. Akovali. Rapra Technology Ltd. UK, 2001.

Tabla 4. Propiedades de distintas fibras de carbono.

Fibra	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a tracción (GPa)	Deformación a rotura (%)	CTE ($10^{-6}/K$)
PAN-HM (alto módulo)	350 - 550	1,9 – 3,7	0,4 – 0,7	-0,75
PAN-IM (módulo intermedio)	230 – 300	3,1 – 4,4	1,3 – 1,6	-0,55
PAN-HS (alta resistencia)	240 – 300	4,3 – 7,1	1,7 – 2,4	-0,4
Brea-HM	380 – 620	1,9 – 2,75	0,5	-0,9
Brea-UHM	690 – 965	2,41	0,3 – 0,4	-1,6

2.2.4 Otros tipos de refuerzos

- **Fibra de boro.** Se obtiene por deposición química en fase vapor (CVD) sobre diferentes sustratos (wolframio o carbono, principalmente), a través de una reacción química entre un compuesto de boro y el hidrógeno; la forma útil como fibra del cristal de boro se obtiene a partir de 1300°C. Combina buenas características de resistencia y rigidez con una densidad del orden de la del carbono, habiéndose usado en la construcción de elementos de aeronaves militares (F-14, F-15, F-111) y muy significativamente, en las lanzaderas espaciales. Sin embargo, su precio la hace poco competitiva.
- **Fibras cerámicas.** Compuestos inorgánicos distintos del óxido de silicio, son capaces de formar fibras de refuerzo para matrices orgánicas. Como materiales de estructura cristalina, permiten rendir mejores propiedades en sentido transversal al teórico eje de la fibra y poseen altas características mecánicas y de resistencia térmica y ambiental, aunque su densidad es mayor, penalizando el peso de los componentes. Para materiales compuestos de matriz polimérica el refuerzo cerámico más común es la alúmina; el carburo de silicio se emplea, casi universalmente, como refuerzo en los compuestos de matriz metálica y cerámica.



- **Fibras poliméricas.** Las fibras poliméricas de mayor importancia son las aramidas. Estas son poliamidas aromáticas. En el Kevlar, la más conocida de las aramidas, la estructura de anillo bencénico proporciona estabilidad térmica, y la posición de los grupos funcionales en configuración “para-” son la causa de sus altas propiedades mecánicas. Las fibras de Kevlar, al contrario que las de vidrio o carbono, no son frágiles, presentan una alta tenacidad y tolerancia al daño, siendo, además, químicamente muy resistentes.

El desarrollo de fibras sintéticas de alta rigidez está abriendo las puertas a materiales de características tan buenas o mejores que las aramidas. El polietileno de alta densidad (HDPE) ha sido evaluado como alternativa al Kevlar, y el Nylon o las fibras de polipropileno son aplicados ya en el refuerzo de hormigones. Otros polímeros fácilmente enrollables, como las poliéter-imidas o el polibenzo-bisoxazol, resultan igualmente prometedores.

- **El futuro de los refuerzos en forma de fibra: los nanotubos de carbono.** Los refuerzos a escala nanométrica levantan interesantes perspectivas en el mundo de los materiales compuestos²⁶. Particularmente interesantes resultan los nanotubos de carbono, cuya rigidez medida ronda 1 TPa (el doble que las fibras de carbono de alto módulo). Los nanotubos se deben al desarrollo de láminas hexagonales de grafito que tienden a extenderse, los llamados “nanotubos de pared sencilla”, o bien a crecer concéntricamente, “nanotubos de pared múltiple”.

Además de por su rigidez, la resiliencia mostrada por estas estructuras tubulares haría que el desarrollo de materiales compuestos basados en fibras de nanotubos de carbono supusiera un salto cualitativo en el diseño con estos materiales.

2.3 MATRICES

2.3.1 Generalidades: matrices termoestables y termoplásticas

Como se comentó en la introducción, la matriz de un material compuesto es responsable de las propiedades del mismo en el sentido perpendicular al refuerzo, así como de su estabilidad térmica y ambiental.

²⁶ Thostenson, E. et. al. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. Composites Sci. & Tech. 61 (2001) 1899-1912.

Los polímeros que actúan como matriz de un material compuesto son de naturaleza orgánica. Éstos se pueden clasificar en dos grupos según su comportamiento frente a la temperatura: termoestables y termoplásticos²⁷.

Tabla 5.- Clasificación de matrices de materiales compuestos.

MATRICES	CLASIFICACIÓN	
ORGÁNICAS	TERMOESTABLES	EPOXI, VINILESTER, POLIÉSTER, FENÓLICA, FURÁNICAS, CIANOESTERES, BISMALEIMIDAS, POLIIMIDAS, POLIETERAMIDA
	TERMOPLÁSTICAS	POLICLORURO DE VINILO (PVC), POLIETILENO (PE), POLIPROPILENO (PP), POLICARBONATO (PC), POLIMETACRILATO DE METILO (PMMA), POLIETERIMIDA, PET, NYLON, POLIAMIDA, PEEK, PEKK, PAI, PAS
INORGÁNICAS		CEMENTO, GEOPOLÍMEROS, YESO, MATRICES CERÁMICAS, MATRICES METÁLICAS

- **Matrices termoestables.** Al aplicar temperatura a los polímeros termoestables, los monómeros que han de formar la cadena polimérica se enlazan tridimensionalmente formando una retícula de alta rigidez, que permanece sólida a temperatura ambiente. Esta transformación es conocida como el curado de la resina y es de carácter irreversible.

Los polímeros termoestables suelen presentarse en forma líquida, apareciendo por separado monómeros y catalizadores, de manera que el curado no pueda ser espontáneo. En otras ocasiones, el producto debe conservarse en cámaras frigoríficas, para poder retardar el curado.

A pesar de la irreversibilidad del curado, las excelentes características adhesivas con el refuerzo y las grandes posibilidades de formulación para modificar propiedades específicas, junto con las temperaturas relativamente bajas necesarias para poder moldear, hacen que las matrices poliméricas termoestables tengan un uso muy extendido.

Dentro de este tipo de polímeros, las familias químicas más utilizadas son las resinas epoxi, poliéster y las fenólicas. También son termoestables las bismaleimidas (BMI) y las poliimidas, que permiten ampliar la temperatura de aplicación de los compuestos

²⁷ Miravete, A. Materiales Compuestos, Vol. 1. Ed. Reverte.



de matriz polimérica por encima de los 200°C. De más reciente introducción y en fuerte competencia con las resinas epoxi, de mayor uso aeronáutico, son las resinas de cianoéster.

- **Matrices termoplásticas.** Las matrices termoplásticas son de estructura inicialmente más compleja y no sufren transformaciones químicas con la temperatura, salvo excepciones, limitándose a modificar su viscosidad: pasan de sólido a líquido al aplicarles calor y de líquido a sólido al rebajar la temperatura. Es en el intervalo de menor viscosidad cuando los polímeros pueden moldearse, lo que posibilita que por ejemplo, puedan obtenerse piezas mediante prensado en caliente²⁸. El cambio de estado es reversible; al menos teóricamente, una forma moldeada en polímero termoplástico puede refundirse y cambiar de geometría.

Las temperaturas de fusión son superiores a las de curado de resinas termoestables, lo que unido a sus peores características adhesivas, han causado que su empleo como matrices en materiales compuestos haya sido menos significativo. Sin embargo, su mayor estabilidad térmica y química y su mayor tenacidad mecánica, permiten un tiempo de almacenamiento más largo sin deteriorarse y a temperatura ambiente, por lo que en la actualidad, los polímeros termoplásticos van ganando terreno en el sector aeronáutico.

Las familias de polímeros termoplásticos más frecuentemente utilizadas en materiales compuestos han sido las poliéter-éter-cetonas (PEEK) y las poliamidas (PA) siendo, en la actualidad de creciente implantación, las poliéter-imidas (PEI) y el polisulfuro de fenileno (PPS).

2.3.2 Polímeros termoestables de uso frecuente en materiales compuestos

- **Resinas epoxi.** Con este nombre se agrupan polímeros originados por la reacción de monómeros con grupo funcional epoxi, con agentes de curado (aminas, anhídridos, polifenoles, etc.) y aceleradores (diciandiamida. p.ej.). La reacción de polimerización

²⁸ Processing and Fabrication Technology, vol.3. M.G. Bader, W. Smith, A.B. Isham, J.A. Rolston, A.B. Metzner. Delaware Composites Design Encyclopedia. Technomic Publishing Co., USA, 1990.



transcurre sin liberación de volátiles o agua, lo que se traduce en una menor contracción del material al aumentar la viscosidad.

El monómero epoxi más extendido es el diglicidil-éter del bisfenol-A (DGEBA), que incorpora anillos aromáticos, si bien hay monómeros puramente alifáticos. Un mayor número de anillos bencénicos proporciona mayor estabilidad térmica y química, mientras que las cadenas alifáticas aportan mayor flexibilidad. A estas características derivadas de la composición química habría que sumar lo aportado por el grado de entrecruzamiento: cuanto mayor es el entrecruzamiento, más químicamente resistente y térmicamente estable es el polímero²⁹, pero también más frágil. En definitiva, la formulación es tan variada que permite disponer de resinas epoxi que cumplan con requisitos bien establecidos.

Además de las propiedades de resistencia química y mecánica, las resinas epoxi tienen buenas cualidades eléctricas y lo que es más trascendente, excelente adherencia a los materiales usados como refuerzo.

Sin embargo, las resinas epoxi son sensibles a factores ambientales, como la humedad y la radiación UV, lo que da lugar a una degradación de sus características físicas (temperaturas críticas); su expansión térmica es superior a la mostrada por otras resinas termoestables, factor importante en el diseño de estructuras y finalmente, su coste es más alto que el de otras resinas, pero es, con diferencia, la familia de polímeros de mayor aplicación en compuestos (80%).

- **Resinas de poliéster.** Los poliésteres insaturados son la familia más versátil de polímeros termoestables. De manera general, puede decirse que son el resultado de la polimerización por condensación entre ácidos o anhídridos difuncionales con alcoholes difuncionales, aunque las posibilidades de formulación son extraordinariamente amplias, el estireno es el agente de curado más habitual, proporcionando la viscosidad necesaria al poliéster. Debido a esta versatilidad en la composición que favorece un ajuste adecuado de propiedades finales, los poliésteres son muy utilizados como matriz en materiales compuestos básicamente en combinación con fibra de vidrio, pues permiten la fabricación a bajo coste de productos

²⁹ Polymeric Materials in Aggressive Environments. Neil Drake. Ed. Rapra. Technology LTD.



para los que no se solicitan altos requisitos mecánicos (en este sentido, las resinas epoxi les superan) pero sí estabilidad ambiental y en medios químicamente agresivos.

- **Resinas fenólicas.** Se producen por la reacción entre un fenol y un aldehído en presencia de un catalizador; la proporción fenol/aldehído y el tipo de catalizador permiten distinguir entre resinas fenólicas “novolac” y “resoles”.

Las resinas fenólicas, aunque presentan una alta resistencia ambiental y estabilidad térmica, son especialmente apreciadas por su comportamiento al fuego: no generan humo ni desprenden vapores tóxicos. Por esta razón, su uso fundamental como matriz es para la fabricación de piezas con altos requisitos de comportamiento ignífugo, tales como puertas, mamparos, techos o suelos en interiores de avión, u otros medios de transporte (incluso edificaciones). En todas estas aplicaciones, las resinas fenólicas aparecen como laminados reforzados con vidrio o carbono, pieles de sándwich, conducciones o perfiles.

Su gran inconveniente es que el curado conlleva la generación de moléculas de agua, lo que complica el procesado y puede causar problemas en las estructuras fabricadas, si no se retira convenientemente.

- **Bismaleimidas y poliimidas.** Se trata de las resinas termoestables de aplicación en estructuras sometidas a temperaturas por encima de los 200°C³⁰, allí donde las resinas epoxi no son de utilidad al no poseer estabilidad térmica. Su procesado no es dificultoso, pero implica ciclos de curado a altas temperaturas, lo que limita su uso a aplicaciones bien justificadas (sector aeronáutico/aeroespacial o prototipos automovilísticos). Las bismaleimidas (BMI) químicamente surgen de la polimerización por diferentes vías de monómeros difuncionales con terminaciones maleimida. Las resinas BMI combinan la capacidad para retener propiedades físicas y mecánicas a alta temperatura con un procesado similar a la de las resinas epoxi. Compartían con éstas una baja tolerancia al daño, pero al igual que ellas, la experiencia ganada en formulaciones diversas ha llevado a disponer de BMI con tenacidad conveniente, convirtiéndose en una buena alternativa. Las poliimidas pueden llegar a usarse más allá de 300°C, por lo que pueden aplicarse en partes de motores. Las poliimidas

³⁰ Donald V. Rosato, Dominic V. Rosato, John Murphy, “Reinforced plastics handbook”, Elsevier, 2004.



termoestables son las llamadas poliimidas de adición siendo la resina PMR-15 el material más conocido.

- **Cianoésteres.** Los cianoésteres se forman por polimerización catalizada de monómeros procedentes de la reacción de un haluro cianógeno con un alcohol o fenol, en presencia de una amina terciaria. El manejo de haluros cianógenos implica un alto riesgo de salud, razón por la cual hay muy pocos productores de este material y el coste de obtención es alto. Sin embargo, las resinas de cianoéster han surgido como fuertes competidoras de las epoxi, con las que comparten facilidad de procesado y similitud en las propiedades mecánicas, pero presentan una menor adsorción de humedad, lo que les reporta un comportamiento extraordinario de desgasificación y también una baja tendencia al microagrietamiento al ser sometidas a fatiga térmica, lo que les faculta para su aplicación, por ejemplo, en ambientes criogénicos. Asimismo, poseen un bajísimo coeficiente de expansión térmica, muy apreciado para la fabricación de estructuras que precisan alta estabilidad dimensional. Por estos motivos, su utilización en materiales compuestos es creciente (estructuras espaciales, soportes de antenas o espejos, radomos, etc...).

2.3.3 Polímeros termoplásticos de uso frecuente en materiales compuestos

A pesar de las buenas propiedades ya comentadas, las altas presiones y temperaturas necesarias para el conformado de piezas, así como el problema del almacenaje del material, condicionan el uso de este tipo de resinas como matrices en materiales compuestos³¹.

Los polímeros termoplásticos pueden ser cristalinos, semicristalinos y amorfos. Por cristalinidad se entiende una ordenación molecular de largo alcance e implica la existencia de propiedades singulares bien definidas en el polímero (el punto de fusión, temperatura de transición vítrea, p.ej.) y en efectos parecidos a lo que les sucede a los polímeros termoestables con el fenómeno de reticulación tridimensional (aumento de la rigidez y la resistencia química) pero sin degradación estructural en estado fundido. En los polímeros amorfos, no existe tal ordenación y su comportamiento con la temperatura es más lineal, no tan acusado como en los que poseen algún grado de cristalinidad. La cristalinidad es sensible

³¹ Composite Materials Handbook. M.M. Schwarz. Ed. McGraw-Hill. USA, 1984.

a la velocidad de enfriamiento del polímero, de tal manera que la preservación del grado de cristalinidad, y por tanto de sus propiedades asociadas, implica un procesado cuidadoso.

Los polímeros termoplásticos de mayor uso como materiales compuestos son semicristalinos³², como la poliéter-éter-cetona (PEEK), el polisulfuro de fenileno (PPS) y la poliéter-cetona-cetona (PEKK); las poliéter-imidas (PEI) o las polisulfonas (PS) son amorfas. En la Tabla 6 se muestran comparativamente, indicando las temperaturas significativas para su procesado y su morfología³³.

Tabla 6. Temperaturas características para el procesado de diferentes polímeros termoplásticos.

Polímero	Temperatura de transición vítrea (°C)	Temperatura de fusión (°C)	Temperatura de proceso (°C)	Morfología
Polipropileno (PP)	-4	170	191 – 224	Cristalina
Nylon 6 (PA6)	60	216	246 – 274	Cristalina
Polisulfuro de fenileno (PPS)	88	285	329 – 343	Cristalina
Poliéter-imida (PEI)	218	-	316 – 360	Amorfa
Poliéter-éter-cetona (PEEK)	143	345	382 – 399	Cristalina
Poliéter-cetona-cetona (PEKK)	156	310	327 – 360	Cristalina

De estos polímeros, el más conocido es el PEEK, quizá el de mayor uso entre los termoplásticos reforzados con fibra continua, fundamentalmente en su forma comercial, preimpregnado con fibra de grafito. Este material demostró un comportamiento en condiciones húmedo/caliente muy superiores a los homólogos carbono/epoxi, superándolos también en tenacidad de fractura y resistencia en sentido transversal a las fibras. No obstante, las temperaturas de consolidación del material son próximas a los 400°C lo que hace que la industria se decante por otros materiales con temperaturas de consolidación menos exigentes.

El carácter amorfo del PEI, más fácilmente procesable, ha propiciado que se hayan extendido sus aplicaciones en supuestos donde la actividad química (ambiente húmedo, fluidos lubricantes o hidráulicos, etc.) no está contemplada.

³² Gosnell, R. B., (1987) "Thermoplastic Resins", Engineered Materials Handbook, vol. 1: Composites, Metals Park, Oh: ASM International.

³³ Handbook of composite. G. Luvin. Van Reinhold Company. 1987.



2.4 PRESENTACIONES COMERCIALES DE LOS CONSTITUYENTES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Los refuerzos y matrices que constituyen los materiales compuestos de matriz polimérica pueden encontrarse en diferentes presentaciones comerciales. Normalmente, estas van enfocadas a tipos de procesamiento o tecnologías concretas. Es decir, en función de la tecnología del proceso a aplicar, existe una presentación comercial más apropiada.

Son especialmente variadas las formas comerciales existentes para las fibras y hay que reseñar la necesidad de aplicar tratamientos sobre las fibras para facilitar su manejo, dado su carácter generalmente frágil o abrasivo; a estos tratamientos o recubrimientos, se les conoce como ensimajes (“sizing”, en inglés).

Por su parte, las resinas suelen presentarse bien en forma líquida, con catalizadores mezclados o separados en el caso de las matrices termoestables, o bien en forma de granza o “pellets”, listos para fundir en el caso de los termoplásticos.

También existen las presentaciones en las que aparecen combinadas matriz y fibra, en forma de rollos de cinta unidireccional o tejido, lo que constituye la tecnología de preimpregnados, orientados a la fabricación por laminación y curado en autoclave. Los preimpregnados son, casi exclusivos de las matrices termoestables; en matriz termoplástica hay productos comerciales parecidos, pero de procesamiento bien distinto.

2.4.1 Ensimajes y tratamientos superficiales

Con el término ensimaje se alude a los tratamientos que se aplican sobre un refuerzo con la intención de preservarlo de dañado, pero también se llevan a cabo para favorecer su procesamiento o para mejorar las características finales del compuesto. Los ensimajes no son tratamientos superficiales. Un ensimaje es un recubrimiento que ocasionalmente, puede reaccionar químicamente con la superficie de una fibra, un tratamiento superficial es una modificación química que puede dar lugar a la formación de un recubrimiento o no. Idealmente, un ensimaje debe ser químicamente compatible con el polímero matriz y no debe afectar las propiedades mecánicas de la interfase matriz-refuerzo.

Para las fibras de vidrio, el ensimaje busca proteger la superficie de la adsorción de agua y favorecer la interconexión con la matriz, lo que da lugar a una mejora importante de la



capacidad de combinación entre fibra y matriz para formar el compuesto. En el caso de las fibras poliméricas (Kevlar, etc.) los tratamientos buscan mejorar la humectabilidad de la superficie de la fibra, con objeto de mejorar la adhesión a la matriz. En las fibras de carbono³⁴, muy estables químicamente, los tratamientos buscan disminuir la fragilidad propia del material, tratándose a menudo de un recubrimiento polimérico que también favorece la adhesión a la matriz.

2.4.2 Combinaciones fibra-resina

Las presentaciones en las que matriz y refuerzo aparecen ya combinadas son, muy probablemente, las de mayor consumo en la industria, pues garantizan la proporción fibra/resina precisa y las piezas obtenidas por fabricación con estos son homogéneas y consistentes³⁵.

Los preimpregnados tanto en cinta unidireccional como tejido, son los productos comerciales más conocidos, pero dentro de esta categoría también están los llamados compuestos de moldeo, importantes porque han permitido generalizar el consumo de materiales compuestos en sectores de alta demanda, como la automovilística.

- **Preimpregnados.** Los preimpregnados (abreviados “prepregs”) son fibras alineadas o tejidas embebidas en una cantidad controlada de resina termoestable que se encuentra en un estado de curado parcial o incipiente. En esa situación, el polímero no es rígido, como correspondería con un curado completo y es pegajoso al tacto, permitiendo el apilamiento. Al presentarse en forma de rollos, el prepreg se corta y maneja en láminas individuales que una vez apiladas, son sometidas a ciclos de curado donde la resina completa su reticulación y alcanza su máxima rigidez. Los rollos de fibra alineada constituyen la “cinta unidireccional” y los rollos de cinta tejida serían los “tejidos preimpregnados”.
- **Compuestos de moldeo.** Se trata de mezclas de resina no curada, con fibras en forma dispersa. La resina debe poseer una fluidez alta, y su reticulación se desarrolla durante o después del conformado por moldeo del componente a fabricar. La forma comercial más extendida es la lámina o plancha para SMC (sheet moulding compounds), cuyo

³⁴ Z.Dai,F.Shi,B.Zhang,M.Li,Z.Zhang.Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fiber/epoxy interfacial adhesion. Applied surface science 257 (2011) 6980-6985.

³⁵ Callister, W. introducción a la ciencia e ingeniería de materiales. Ed. Reverte.



espesor está en torno a los 5 mm, y generalmente fabricada con resina de poliéster con aditivos para favorecer el proceso.

2.5 CARGAS Y ADITIVOS

En la fabricación de materiales compuestos, se utilizan diferentes productos que pueden modificar las propiedades del composite, tanto físicas como superficiales. Las propiedades modificadas en el material pueden ser para mejorar el producto final disminuyendo el peso de piezas o aportar calidades añadidas, como propiedades ignífugas o mejoras en la interfase. También pueden aportar mejoras en el procesado del material³⁶, como catalizadores, agentes desmoldeantes o lubricantes.

La utilización de cargas suele modificar la resistencia a tracción y algunas propiedades mecánicas de las resinas. La resistencia a compresión prácticamente no varía. Las cargas producen una variación de las propiedades físicas tales como viscosidad, densidad, dureza o módulo de elasticidad.

La elección de una carga o aditivo para una aplicación dada debe hacerse en función de las propiedades que queramos aportar al material compuesto.

2.5.1 Cargas

Las cargas se utilizan fundamentalmente para disminuir el coste global del material y pueden ser reforzantes y no reforzantes:

- Entre las cargas reforzantes más frecuentes se encuentran las microesferas de vidrio, que reparten uniformemente los esfuerzos en las piezas, evitando concentraciones de tensiones. En otros casos, dependiendo del material y de las propiedades que queramos obtener, se pueden utilizar otro tipo de microesferas como microesferas huecas de carbono, orgánicas, macizas, etc.
- Las cargas no reforzantes más utilizadas son de origen mineral y son carbonatos, silicatos y sílices. Existen otros tipos, tales como las cargas ignífugas, que pueden ser,

³⁶ Delaware Design Composites Encyclopedia, vol.3 (Processing and Fabrication technology). Technomic Publications. USA, 1990.



óxido de antimonio, hidrato de aluminio y cargas conductoras, tanto de calor como electricidad, que suelen ser polvos metálicos, negro de humo, microesferas metalizadas...

2.6 INTERFASE FIBRA-MATRIZ:

La interfase es una zona infinitamente delgada responsable de la transferencia de cargas entre el refuerzo y la matriz. Su resistencia es, por tanto, fundamental en el comportamiento del material compuesto³⁷. El comportamiento a rotura del material también depende entre otras cosas de la resistencia de la interfase. Una interfase débil da lugar a un material con baja rigidez y resistencia, pero alta resistencia a la fractura, mientras que de una interfase fuerte resulta en un material rígido y resistente pero frágil.

La interfase es importante independientemente de la forma en que se presente el refuerzo, aunque su papel varía según se utilice un refuerzo continuo, fibra corta, partículas...

Las características de la interfase son específicas para cada combinación fibra-matriz.

2.6.1 Unión en la interfase

La unión en la interfase se produce en el momento que la matriz impregna el refuerzo y ese proceso es el que marcará las propiedades del composite. Se pueden formar diferentes tipos de interfase según el mecanismo de unión, incluso dentro de un mismo material:

³⁷ Evans, A. Zok, J. Davis, J. The role of Interfaces in fiber-reinforced brittle matrix composites. Composites Science and Technology 42 (1991) 3-24. Elsevier.

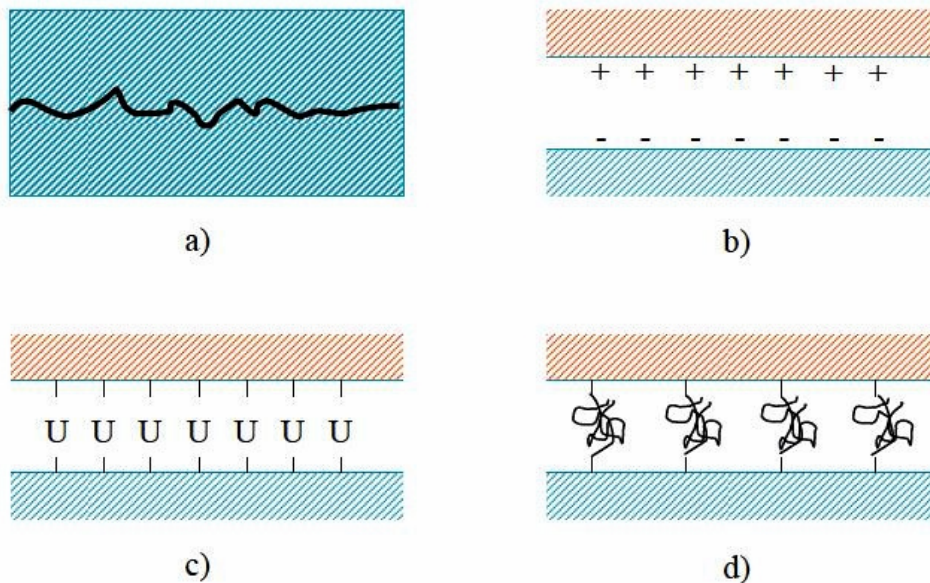


Figura 3. Tipos de unión en la interfase.

Unión mecánica: es una interacción mecánica entre dos superficies. Cuanto más rugosa sea la superficie más efectiva es la unión. Ésta es efectiva cuando la fuerza se aplica paralela a la superficie (esfuerzos cortantes), aunque, será poco efectiva para esfuerzos a tracción, salvo que la superficie presente un porcentaje alto de irregularidades (figura 3-a).

Unión electrostática: la unión entre refuerzo y matriz ocurre cuando una superficie está cargada positivamente y la otra negativamente. Estas uniones son únicamente efectivas en distancias pequeñas, del orden de átomos, ya que a mayores distancias las cargas estarán fuera de su campo de acción (figura 3-b).

Unión química: puede estar formada entre grupos químicos en la superficie del refuerzo (figura 3-c) y grupos químicos compatibles en la matriz. Para este tipo de uniones pueden utilizarse grupos que faciliten la unión entre ellos, por ejemplo, para unir grupos óxido en una superficie de vidrio y moléculas de una matriz polimérica, se utilizan silanos.

Unión mediante reacción o interdifusión: los átomos o moléculas de los componentes del material compuesto pueden difundirse en la interfase para dar lugar a este tipo de unión (figura 3-d). Para interfases en las que estén involucrados polímeros, este tipo de unión puede considerarse como un entrelazado de moléculas. Para sistemas en los que estén involucrados

metales y cerámicos, la difusión de componentes puede dar lugar a una frontera en la interfase de diferente estructura y composición que los componentes (figura 4).

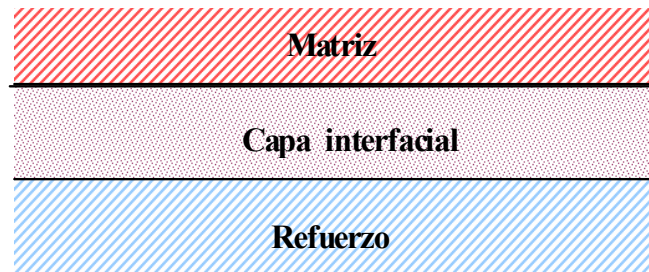


Figura 4.- Unión mediante interdifusión en metales y cerámicos.

2.6.2 Métodos directos e indirectos de ensayo de interfases.

La adhesión en la interfase es la clave de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos. Dicha adhesión puede ser modificada mediante mecanismos químicos y mecánicos.

La resistencia al impacto depende de las características de la matriz y de la interfase y en general muchas de las propiedades mecánicas de un material compuesto³⁸. En la tabla 7 puede verse cómo afecta la “bondad” de la interfase a distintas propiedades mecánicas. Por ejemplo, para el caso de una interfase débil, el efecto de propagación de grietas se producirá en la interfase, mientras para una interfase intermedia se dará inmediatamente por encima de la misma y para una interfase fuerte, la grieta se propagará a través de la matriz.

³⁸ Barbero, E. J. Introduction to composite materials design, Second Edition. CRC Press, Taylor & Francis, Florida, USA, 2011.

Tabla 7. Efectos de la interfase en las propiedades del material compuesto.

PROPIEDADES	EFECTO DE LA INTERFASE		
	Bajo	Intermedio	Alto
Propagación de grieta	En la interfase	Por encima de la interfase	A través de la matriz
Resistencia al ambiente	Baja	Buena	Buena
Tensión longitudinal	Buena	Buena	Excelente
Tensión transversal	Baja	Buena	Excelente
Resistencia a fractura	Buena	Buena	Baja

Las propiedades de la interfase en un material compuesto se pueden medir de forma directa mediante un ensayo de cortadura interlaminar o Interlaminar Shear Strenght (ILSS), entre otros³⁹. Dicho ensayo, es similar a un ensayo de flexión en tres puntos, pero con los rodillos de apoyo suficientemente próximos para que nos aseguremos que la rotura se produce entre dos láminas del material. Esto nos da un valor de la resistencia de la interfase, aunque es un ensayo que suele dar unos coeficientes de variación bastante altos, con lo que puede no ser muy representativo.

Una forma de medir indirectamente las propiedades de una interfase puede ser a través de cromatografía de gases inversa (IGC), midiendo las características superficiales de refuerzo y matriz y viendo la afinidad que existe entre ellas. Nosotros utilizaremos este método para evaluar, de algún modo, la interacción en la interfase.

3 FENÓMENOS DE SUPERFICIE

Muchos procesos están relacionados con fenómenos que ocurren entre las superficies de diferentes fases en contacto, especialmente cuando éstas se hallan divididas en pequeñas partículas. Las superficies que separan dos fases reciben el nombre de interfase y los fenómenos relacionados con ellas se denominan fenómenos de superficie o interfaciales.

³⁹ The Composite Materials Handbook-MIL-17. Volume 1. Guidelines for characterization of structural materials. Technomic publishing. Co. Inc.



Las interfases de los materiales compuestos en general tienen una gran importancia ya que de la calidad de las mismas dependen las propiedades del compuesto, como por ejemplo la respuesta en ambientes húmedos y corrosivos y principalmente las propiedades mecánicas, ya que la interfase es responsable de la transmisión de cargas entre refuerzo y matriz. También juegan un papel importante en propiedades específicas del material, ya que podemos hacer un material con unas propiedades a la medida de nuestras necesidades si somos capaces de darle a la interfase las características adecuadas.

Cuanto más grande sea la superficie interfacial por volumen de material, más importante será la interfase y pequeñas variaciones en esta alterarán las propiedades y prestaciones del material compuesto de forma significativa. Por todo esto, es fundamental conocer las interacciones que ocurren entre las dos superficies de una interfase.

3.1 INTERACCIONES ENTRE DISTINTAS FASES

Las fuerzas o interacciones de Van der Waals (VdW) son las fuerzas que se producen entre moléculas y se diferencian de las que genera un enlace covalente o iónico, en que las fuerzas de VdW se deben a la formación de dipolos no permanentes inducidos por el movimiento de nubes de electrones⁴⁰. Son relativamente débiles comparadas con los enlaces químicos, pero definen el carácter químico de muchos compuestos orgánicos y la solubilidad de sustancias orgánicas en medios polares y no polares.

Las fuerzas intermoleculares tienen tres contribuciones importantes.

$$V_{VdW} = (V_{Keesom} + V_{Debye} + V_{London}) \quad (1)$$

La expresión matemática más extendida para los términos de esta fórmula es:

$$V_{vdWAtrac.} = - \left(\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3kT} + (\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1) + \frac{3\alpha_1 \alpha_2 h \nu_1 \nu_2}{2(\nu_1 + \nu_2)} \right) \left(\frac{1}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 R_{12}^6} \right) \quad (2)$$

donde μ , α , ν y ϵ son momento dipolar, polarizabilidad, frecuencia de ionización característica y permitividad eléctrica de las moléculas en contacto.

⁴⁰ Shackelford, J. Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros. Ed. Pearson.

3.1.1 Componente atractiva de las fuerzas de VdW: Interacciones Keesom, Debye y London

La interacción electrostática se produce entre dos dipolos permanentes y también se conoce como interacción de Keesom o interacción dipolo permanente-dipolo permanente.

$$V_{Keesom} = - \left(\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3kT (4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 R_{12}^6} \right) \quad (3)$$

Otra fuerza de atracción es la inducción o polarización, y es la interacción que se produce entre un dipolo permanente de una molécula con un dipolo inducido en otra. Esta interacción se conoce como interacción dipolo permanente-dipolo inducido o interacción de Debye.

$$V_{Debye} = - \left(\frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 R_{12}^6} \right) \quad (4)$$

La atracción o interacción de London se produce entre un dipolo instantáneo y un dipolo inducido. También se conoce como de dispersión. Es la única atracción que tiene lugar en átomos no polares, pero se puede producir entre cualquier par de moléculas, sin importar su simetría.

Las fuerzas de dispersión se pueden justificar cualitativamente con las siguientes consideraciones: para un átomo neutro, la distribución de carga electrónica promedia un momento dipolar nulo. Puede ocurrir que en un momento determinado la posición relativa entre núcleo y electrones varíe, lo que producirá que ese momento dipolar no sea nulo. Este momento dipolar instantáneo induce sobre los átomos vecinos un momento dipolar y se establece una interacción momento dipolar instantáneo-momento dipolar inducido. Este es el origen de las fuerzas de dispersión que existen entre todos los átomos y moléculas.

Según la teoría de la mecánica cuántica, estas interacciones dependerán del potencial de ionización de los átomos o moléculas implicadas y de la inversa de la distancia entre ellos.

$$V(R_{12}) = - \frac{3}{4} \frac{\alpha^2 h \nu}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 R_{12}^6} \quad (5)$$

para dos átomos similares y para átomos diferentes se utilizará la siguiente ecuación,

$$V(R_{12}) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 R_{12}^6} \left(\frac{h\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \right) \quad (6)$$

En estas ecuaciones h es la constante de Planck y $h\nu$ la energía de ionización de los átomos.

La tabla 8 muestra la contribución de cada componente al total de la energía de VdW de distintas moléculas⁴¹. Las atracciones de dispersión son más importantes que las de orientación o las interacciones inducidas para la mayoría de las moléculas, excepto para las moléculas con mucho carácter polar que son parecidas al agua, como podemos observar a partir de los valores de la última columna. En las interacciones entre moléculas diferentes, las fuerzas de dispersión son dominantes siempre que una de las moléculas sea no polar.

Tabla 8. Contribuciones de Keesom, Debye y London a la interacción de Van der Waals para algunos pares de moléculas.

				Coeficientes de Energía de van der Waals			Valores Teóricos	
Moléculas que interaccionan	Polarizabilidad $\alpha/4\pi\epsilon_0(10^{-30}\text{m}^3)$	Momento dipolar m (D)	Potencial ionización $h\nu$ (eV)	Keesom	Debye	London	EvdW Total	% Dispersiva
Ne-Ne	0.39	0	21.6	0	0	4	4	100
CH ₄ -CH ₄	2.60	0	12.6	0	0	102	102	100
HCl-HCl	2.63	1.08	12.7	11	6	106	123	86
HI-HI	5.44	0.38	10.4	0.2	2	370	372	99
CH ₃ Cl-CH ₃ Cl	4.56	1.87	11.3	101	32	282	415	68
H ₂ O-H ₂ O	1.48	1.85	12.6	96	10	33	139	24
Ne-CH ₄				0	0	19	19	100
HCl-HI				1	7	197	205	96
H ₂ O-Ne				0	1	11	12	92
H ₂ O-CH ₄				0	9	58	67	87

3.1.2 Enlaces por puentes de hidrógeno

El enlace por puentes de hidrógeno es la atracción experimentada por un átomo electronegativo y un átomo de hidrógeno que están formando parte de distintos enlaces

⁴¹ J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed., Academic Press, London, 1992, p. 95

covalentes. No es un enlace propiamente dicho, sino una atracción dipolo-dipolo. El átomo con mayor electronegatividad atraerá hacia si los electrones del enlace, formándose un dipolo negativo, mientras que el átomo de hidrógeno, al ceder parcialmente sus electrones, genera un dipolo de carga positiva en su entorno, de forma que estas cargas opuestas se atraen.

El enlace de hidrógeno entre dos átomos X, Y puede ser representado como X-H...Y, donde X-H representa el enlace covalente σ entre el átomo de hidrógeno y X, y ...Y representa el enlace por puente de hidrógeno, de carácter electrostático. Los enlaces de hidrógeno se dan principalmente en átomos pequeños y muy electronegativos como N, O y F, con aniones.

La alta electronegatividad del átomo X y la polarizabilidad electrónica característica del átomo de hidrógeno dan lugar a que el enlace X-H sea un dipolo de intensidad alta. La fuerte atracción electrostática entre el dipolo y el átomo electronegativo, permite a este último acercarse tanto al átomo de hidrógeno del enlace X-H que finalmente se produce una interpenetración de las nubes electrónicas de los dos sistemas. Por tanto, la interacción formada tiene también algo de carácter covalente, que se refleja en propiedades físicas como un alto punto de ebullición, mayor que el que cabría esperar por su tamaño y peso molecular. Se estima en un 10% la contribución del carácter covalente al total de las interacciones por enlaces de hidrógeno⁴².

Tabla 9. Propiedades físicas de algunos patrones.

Molécula	Peso Molecular	Momento dipolar m(D)	Punto de ebullición (°C)
Etano	30	0	-89
Formaldehido	30	2,3	-21
Metanol	32	1,7	64
n-butano	58	0	-0,5
Acetona	58	3	56,5
Ácido acético	60	1,5	118
n-hexano	86	0	69
Etilpropiléter	88	1,2	64
1-pentanol	88	1,7	137

⁴² J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press (1985-2004).

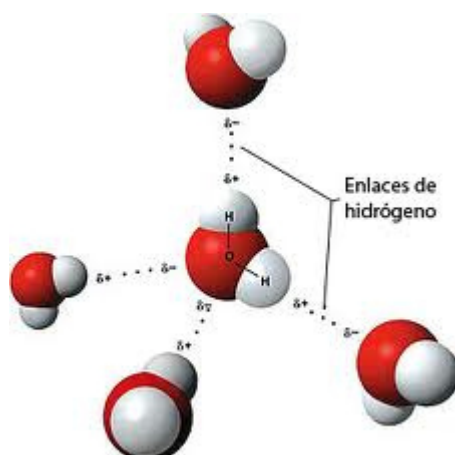


Figura 5. Modelo del enlace de hidrógeno entre dos moléculas de agua.

En la figura 6 los átomos de oxígeno de la molécula de agua están representados por las bolas rojas y los de hidrógeno por las blancas. Los dos enlaces **H-O** dentro de la misma molécula son covalentes fuertes y están representados por una línea continua, mientras que la contribución covalente de los enlaces intermoleculares que son de naturaleza fundamentalmente electrostática, está representada por una línea punteada. El átomo de H no es compartido por igual entre los dos átomos electronegativos, sino que permanece más cerca del átomo al que está unido covalentemente. Debido a esta falta de simetría del puente de hidrógeno, se diferencia entre el átomo dador del enlace y el átomo aceptor del mismo. Volviendo al ejemplo del agua, en el enlace de la figura 6 el átomo de la molécula superior sería el átomo dador, mientras que el de la molécula de la parte inferior sería el átomo aceptor.

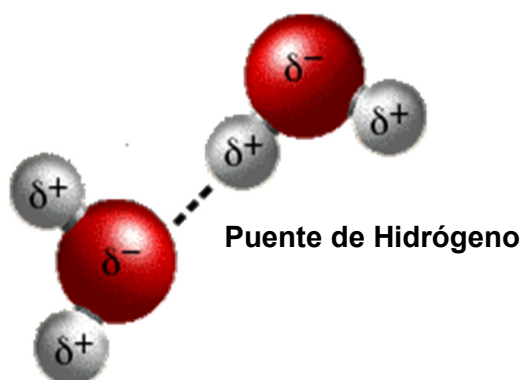


Figura 6. Carácter dador-aceptor del puente de H.

La energía de los enlaces por puentes de hidrógeno depende del ángulo de enlace y es máxima cuando los tres átomos están alineados y disminuye cuando estos forman un ángulo menor de 180°

Los puentes de hidrógeno son de especial relevancia ya que, por una parte, son suficientemente estables para mantener las moléculas unidas y, por otra, suficientemente débiles para permitir una disociación rápida, lo que puede dar lugar a estructuras tridimensionales en sólidos. En líquidos, las interacciones de corto alcance pueden convertirse en interacciones de largo alcance si hay enlaces de hidrógeno por medio. Los enlaces de hidrógeno se pueden formar inter o intramolecularmente. En el caso de las proteínas los puentes de hidrógeno dan lugar a la estructura secundaria de la molécula polimérica y en ácidos nucleicos son los causantes de la estabilidad del ADN.

3.1.3 Enlaces de coordinación tipo π

Los enlaces σ se forman entre dos átomos de un compuesto covalente, debido a la superposición directa o frontal de los orbitales. Son más fuertes y determinan la geometría de la molécula. Dos átomos enlazados comparten un par de electrones de enlace, aportando cada uno de ellos, un electrón al par electrónico de enlace.

El enlace π se forma debido a la superposición lateral de los orbitales "p". Sus electrones se encuentran en constante movimiento. (Figura 7)

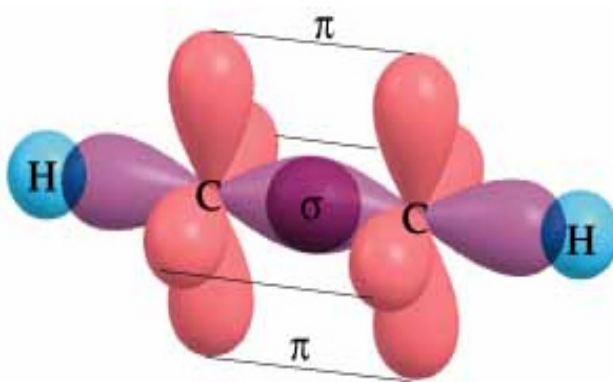


Figura 7. Representación de enlaces σ y π .



Este tipo de enlaces genera una nube electrónica de electrones deslocalizados que puede interaccionar con algunos elementos como los metales de transición, formando una especie de enlaces de coordinación.

Un complejo o compuesto de coordinación es el resultado de la interacción de un átomo central, (un ion metálico con orbitales de valencia vacíos, que puede actuar como ácido de Lewis) y una o varias bases de Lewis con pares de electrones libres, que se conocen como agentes complejantes o ligandos. Esta interacción lleva a la formación de un **enlace covalente coordinado o dativo**.

En el caso del benceno y sus derivados, los enlaces deslocalizados del anillo tienen dicha nube, que puede interaccionar con otros elementos “cediendo” electrones y dando lugar a enlaces de coordinación o de retrodonación.

3.2 CROMATOGRAFÍA DE GASES

La cromatografía es una técnica que separa una mezcla de solutos, basada en las diferentes velocidades de desplazamiento de los mismos, que se producen al hacerlos pasar en forma líquida o gaseosa a través de una columna cromatografía que contiene la fase estacionaria en forma líquida o sólida. Las interacciones entre los diferentes solutos determinan la movilidad entre sí y con respecto a la fase estacionaria. La base de la separación cromatografía será, por tanto, la diferencia entre las interacciones de los solutos con la fase estacionaria.

En la cromatografía gas-sólido la fase estacionaria es un sólido adsorbente dentro de una columna cromatografía y la fase móvil es un fluido gaseoso, que transporta las moléculas volátiles de la mezcla a separar a través de la columna. La separación de las moléculas de la fase móvil es debida a las diferencias de energía de adsorción sobre la fase estacionaria. Las distintas moléculas de la mezcla son retenidas en su recorrido por la fase estacionaria según la reactividad de sus grupos funcionales con la superficie de la fase estacionaria, dando lugar a diferentes velocidades de reacción a través de la columna. La salida de las moléculas inyectadas a la vez, tendrá lugar a tiempos diferentes debido a las diferencias de adsorción entre las mismas.



En la cromatografía de gases directa, con una fase estacionaria de características conocidas se estudian las moléculas gaseosas que se inyectan en la fase móvil. En la Cromatografía de Gases Inversa (IGC) lo que se estudia es la fase sólida a partir de un grupo de solutos gaseosos de propiedades conocidas. Estos solutos se utilizan como patrones inyectándolos en la columna cuyas características superficiales se quieren estudiar. Las interacciones de estos patrones en su recorrido por la columna, proporcionan información significativa sobre las características de la fase estacionaria.

3.2.1 Conceptos fundamentales en cromatografía ⁴³

Las fuerzas de VdW son las responsables de las interacciones entre las moléculas de la fase gaseosa y la superficie de la fase sólida en los fenómenos de adsorción.⁴⁴

Como se indica en el apartado anterior, las interacciones de VdW pueden ser de tres tipos principalmente:⁴⁵

- Interacciones de Debye o de inducción (dipolo-dipolo inducido).
- Interacciones Keesom o electrostáticas (dipolo-dipolo).
- Interacciones de London o de dispersión (dipolo inducido-dipolo inducido).

Todas estas interacciones desarrollan un papel fundamental en un proceso cromatográfico, aunque también pueden tener lugar interacciones específicas, como la formación de enlaces por puentes de hidrógeno o interacciones π , que pueden influir en los procesos de adsorción.

Las interacciones en estos procesos pueden considerarse aditivas y la retención de un soluto sobre la fase estacionaria es la suma de todas ellas. Por tanto, cada soluto viaja a una velocidad característica sobre la fase estacionaria.

La constante de distribución K_c es el parámetro que controla la velocidad de un soluto a lo largo de una columna. Para un soluto A

$$K_c = \frac{[A]_s}{[A]_m} \quad (7)$$

⁴³ H. M. McNair, J. M. Miller, *Basic Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1997).

⁴⁴ A. D. Crowell, *The Solid-Gas Interface Volume 1* (E. A. Flood, ed.), Marcel Dekker, New York, 175-202, (1967).

⁴⁵ R.J. Stokes, D.F. Evans, *Fundamental of Interfacial Engineering*. Wiley-VCH. New York, (1996).



donde los términos de la fracción representan concentraciones y los subíndices s y m se refieren a las fase sólida y móvil respectivamente. Cuanto mayor sea esta constante tanto más se retendrá el soluto en una columna. Se puede dividir este parámetro en dos factores,

$$K_c = k * \beta \quad (8)$$

donde k es el factor de retención y

$$\beta = \frac{V_m}{V_s} \quad (9)$$

y β es la cantidad de soluto en la fase estacionaria respecto a la cantidad de soluto en la fase móvil.

El tiempo muerto o t_M es el tiempo que tarda en salir un soluto no retenido. El tiempo de retención o t_R es el tiempo que tarda el soluto en salir después de interactuar con la superficie sólida. El tiempo de retención de este soluto es $t'_R = t_R - t_M$ y cuanto más interaccione con la fase estacionaria, mayor será el tiempo de retención.

Si el flujo de gas en la columna es constante (F_c), se puede medir y podemos calcular el volumen de retención (V_R) según

$$V_R = t_R * F_c \quad (10)$$

Una de las ecuaciones fundamentales en cromatografía es la que relaciona el volumen de retención y la constante de distribución K_C

$$V_R = V_M + K_C V_S \quad (11)$$

Esta ecuación define el proceso cromatográfico. El volumen de retención está constituido por dos términos: el volumen "muerto" que el soluto debe recorrer desde la entrada a la salida de la columna, representado por V_M y el volumen de gas que fluye mientras el soluto esta adsorbido en la superficie de la fase estacionaria. Este último está determinado por la constante de distribución y la cantidad de soluto que interacciona con la fase estacionaria V_S y representa el tiempo de retención característico de cada soluto. Despejando en la ecuación 11 obtenemos:

$$V_R - V_M = V_R' = K_C V_S \quad (12)$$

donde V_R' es el volumen de retención ajustado del soluto.

Otro parámetro importante para identificar solutos en cromatografía es el índice de Kóvats. El índice de Kóvats "I" de un n-alcano es igual a 100 veces el número de carbonos de la cadena. Es decir, la serie de los n-alcanos son los patrones en los que se basa la escala de índices de retención y el valor de estos no varía con la columna ni con las condiciones de la misma. En la figura 8 se muestra la gráfica nº de carbonos frente a $\log t_R$ correspondiente a los alcanos del butano al nonano (C4 a C9). Conociendo el tiempo de retención de un compuesto, podemos extrapolar sobre esta gráfica para obtener los índices de kóvats de dichos compuestos para esa columna y a esa temperatura. Dichos índices de Kóvats se obtienen multiplicando por 100 los correspondientes valores de la abscisa.

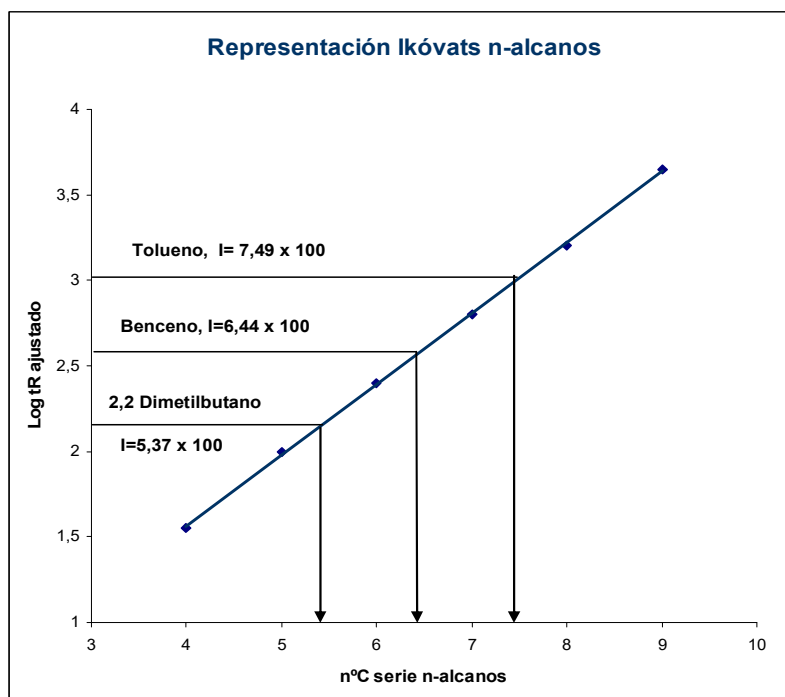


Figura 8- Representación de $\log t_R$ frente al número de carbonos para los N-alcanos. Obtención de índices de Kóvats.

La ecuación para el cálculo de los índices de retención para un soluto (X) que se encuentra entre dos n-alcanos, puede expresarse de la siguiente forma:



$$I_x^s = 100N + 100n \left(\frac{\log t_{R,x} - \log t_{R,N}}{\log t_{R,(N+n)} - \log t_{R,N}} \right) \quad (13)$$

I_x^s = índice de Kóvats para el componente “X” en la fase estacionaria “S”.

N = número de átomos de carbono del n-alcano menor.

n = diferencia en número de átomos de carbono de los n-alcanos entre los que se encuentra el componente.

t_{RX} , t_{RN} , $t_{R(N+n)}$ = tiempos de retención del componente X y los n-alcanos entre los que se encuentra este componente.

Los logaritmos de los tiempos de retención de una serie homóloga tienen un crecimiento lineal con el número de carbonos.

Los índices de Kóvats no dependen de las dimensiones de la columna, ni del flujo de gas, ni de ningún otro parámetro del ensayo excepto de la temperatura. Sólo dependen de:

- o **La muestra gaseosa.**
- o **La superficie sólida.**
- o **La temperatura del ensayo.**

3.3 CROMATOGRAFÍA DE GASES INVERSA (IGC)

La cromatografía de gases clásica fue introducida por James y Martín⁴⁶ en 1952. Más tarde Kiselev⁴⁷ desarrolló la técnica de cromatografía de gases inversa que no fue muy utilizada hasta 1969 cuando Smidsrød y Guillet⁴⁸ propusieron su teoría y metodología. La Cromatografía de Gases Inversa es una técnica de caracterización para una amplia variedad de superficies sólidas, independientemente del área, de su superficie específica o de la morfología de las superficies. El término inversa, como hemos indicado anteriormente, indica que el material a estudiar es la fase estacionaria en lugar de las sondas gaseosas que se inyectan.

⁴⁶ A. T. James and A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, 50, 679 (1952).

⁴⁷ A.V. Kiselev, *Advances in Chromatography*, (J. C. Gidding & R. A. Keller, eds.) Marcel Dekker, New York, 1967).

⁴⁸ O. Smidsrød, J. E. Guillet, *Macromolecules* 2, 272 (1969).



El método de trabajo consiste en inyectar sondas volátiles de características conocidas, que fluyen por una corriente de gas inerte, helio en nuestro caso, y medir el tiempo que tarda el compuesto en salir de la columna, que es característico de cada sonda. Según la teoría clásica de IGC cuando inyectamos alcanos sólo se producen interacciones dispersivas, independientemente de la naturaleza de la columna, ya que éstos no poseen grupos funcionales polares. Además de los alcanos utilizaremos otros compuestos como patrones para medir otras características de la superficie sólida, como su interacción específica (polar, ácido-base, etc.). El tiempo de retención de cada sonda se puede relacionar con las propiedades de la superficie en estudio.

La técnica de IGC puede emplearse en dos condiciones:⁴⁹ a concentración finita y a dilución infinita donde se puede aplicar la ley de Henry. En este caso se inyectan cantidades de vapor muy pequeñas (del orden de μl) de cada patrón volátil en la columna. En estas condiciones las interacciones soluto-soluto se consideran despreciables y se considera que los procesos de adsorción-desorción sólo ocurren en la superficie a estudio. En este trabajo sólo trabajaremos a dilución infinita.

3.3.1 Cálculo de las componentes de energía superficial según la teoría tradicional de IGC.

Del trabajo de laboratorio obtenemos el tiempo que tarda la muestra inyectada en atravesar la columna que, como hemos dicho anteriormente, es el tiempo de retención t_R . Ese tiempo que tarda en salir la sonda depende de las retenciones que se den en la superficie de la columna e incluye todos los tipos de interacciones que se produzcan. El problema es ser capaces de distinguir qué retención corresponde a qué interacción y evaluar sus contribuciones.

En ausencia de campos magnéticos, electrostáticos o interacciones metálicas, las interacciones ácido-base prevalecen sobre cualquier otra interacción dispersiva,⁵⁰ por tanto cuando hablamos de interacciones dispersivas podemos hablar de interacciones ácido-base. Cuando la adsorción tiene lugar a dilución infinita, solo se dan interacciones entre las sondas y la superficie a estudio, por tanto se cumple la Ley de Henry, considerando que V_R es

⁴⁹ M. N. Belgacem, A. Gandini, *Interfacial Phenomena in Chromatography*, (E. Pefferkorn ed.), Marcel Dekker, New York, 41, (1999).

⁵⁰ F.M. Fowkes and M.A. Mostafa, *Ind Eng, Chem*, 17:3 (1978).



independiente de la concentración del patron.^{51,13} Fowkes¹¹ propone separar la energía de interacción entre fase estacionaria y gas en dos términos:

$$W_a = W_a^d + W_a^{sp} \quad (14)$$

W_a^d engloba las interacciones dispersivas débiles y W_a^{sp} comprende otro tipo de interacciones polares como ácido-base, puentes de hidrogeno, enlaces π , etc. La energía libre de adsorción, $-\Delta G_a$, de forma aproximada, se puede relacionar con el trabajo de adhesión de la siguiente forma,

$$-\Delta G_a = N * a * W_a \quad (15)$$

donde N es el número de Avogadro y a es el área de contacto de la molécula inyectada. La energía libre de adsorción también se relaciona con el logaritmo del volumen de retención según la expresión

$$-\Delta G_a = -RTL \ln V_R + C \quad (16)$$

donde C es una constante que depende del estado de referencia, R la constante de los gases y T la temperatura de la columna en grados Kelvin.

Según Fowkes¹¹, la superficie sólida es un conjunto de diferentes puntos activos de distinta naturaleza y carácter heterogéneo. La energía superficial, γ_s , es la suma de la energía libre de los sitios activos. De forma general γ_s puede descomponerse en dos términos

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (17)$$

donde γ_s^d , es la componente de London o dispersiva y es producida por los puntos activos no polares que sólo interaccionan de un modo dispersivo y γ_s^{sp} , es la componente específica y es la debida a todos aquellos puntos activos que tienen carácter polar.

⁵¹ S. Katz, D.G. Gray, *J. Colloid Interface Sci.* 82, 318 (1981).



3.3.2 Componente de London o Componente dispersiva γ_s^d

Cuando empleamos los alcanos como patrones en una columna, la representación de $\ln V_R$ frente al número de grupos CH_2 de la cadena del alcano, es una recta donde la pendiente está relacionada con la energía libre de adsorción de ese grupo según la ecuación 16.

Al utilizar alcanos como patrón (moléculas apolares) únicamente tendremos interacciones dispersivas entre la superficie sólida y las moléculas de los alcanos, por tanto, la ecuación 14 se reduce a $W_a = W_a^d$ y de acuerdo con la expresión de Fowkes¹¹:

$$W_a = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} = W_a^d \quad (18)$$

donde γ_L^d es la componente dispersiva de la energía libre del alcano patrón y γ_s^d es la componente de London de la energía libre superficial del sólido. Los volúmenes de retención de los n-alcanos nos indicarán la capacidad de la superficie sólida para interactuar con materiales no polares. Hay tres métodos descritos en la bibliografía para la obtención de γ_s^d .

Dorris y Gray¹⁰ calculan γ_s^d a partir de la pendiente de la línea obtenida al representar ΔG_a frente a número de carbonos de la serie de n-alcanos (energía libre de adsorción de **un grupo CH_2**). Las ecuaciones 15, 16 y 18 permitirán calcular γ_s^d

$$\gamma_s^d = \frac{\Delta G_{\text{CH}_2}^2}{4N^2 a_{\text{CH}_2}^2 \gamma_{\text{CH}_2}^d} \quad (19)$$

Dando por bueno un valor de $\gamma_{\text{CH}_2}^d$ de 35.6 mJ/m^2 que es el valor de la energía superficial del polietileno y a_{CH_2} de 6 \AA^2 ⁵², que es la superficie de contacto del grupo metileno asumido de forma general en la bibliografía y aunque es discutible, lo utilizaremos para poder comparar resultados con el resto de los autores.

La pendiente es igual a ΔG_{CH_2} y con la ecuación 19 calcularemos γ_s^d .

⁵² N.N. Avgul, G.I. Berezin, A.V. Kiselev, I.A. Lygina, Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. English Transl., 1052 (1957).

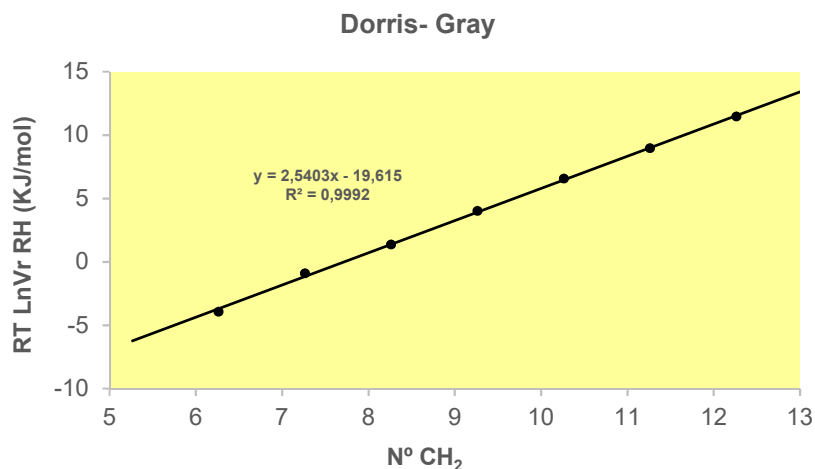


Figura 9. Representación de ΔG_a frente al nº de carbonos de la serie de los alcanos en una columna de fibra de vidrio a 40°C.

Schultz y col.⁵³ Representan ΔG_a frente a $a(\gamma_L^d)^{1/2}$ para la serie de n-alcanos. De la combinación de las ecuaciones 15, 16 y 18, resulta

$$RTLnV_R = 2N(\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} a(\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + C \quad (20)$$

De la pendiente de la recta representada, se puede obtener también γ_s^d .

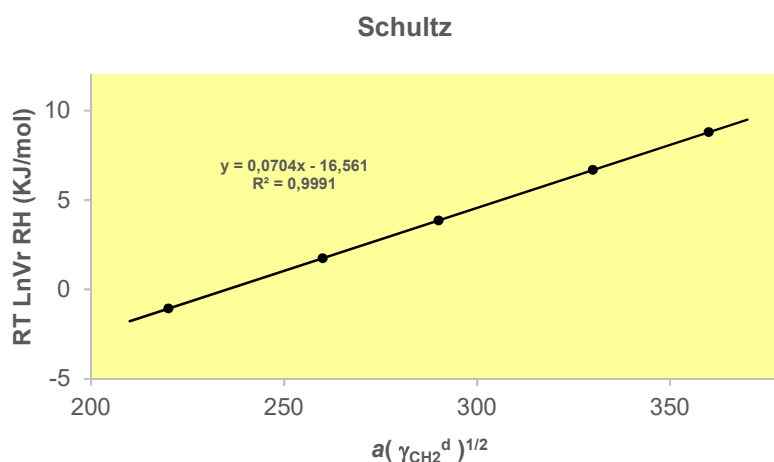


Figura 10. Representación de $\Delta G_a - a(\gamma_{CH_2}^d)^{1/2}$ en una columna de fibra de vidrio a 40°C. La pendiente es igual a $2N(\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}}$ de donde podemos calcular γ_s^d .

⁵³ J. Shultz, L. Laville, C. Martin, *J. Adhesion*, 23, 1, 45-60 (1987).

Ambos métodos aceptan las áreas de los miembros de la serie de los alcanos dadas por Avgul y col⁵².

En este trabajo utilizamos el método desarrollado por Gutiérrez y colaboradores⁵⁴ donde se considera que al interaccionar la serie de los alcanos con un sólido patrón de referencia totalmente apolar, como el PE, se dan las condiciones de aplicación de la ecuación 18. Entonces se asume que

$$\gamma_S^d PE = \gamma_L^d CH_2 \quad (21)$$

Cuando se inyectan a distintas temperaturas en una columna de PE la serie de n- alcanos (RH), aplicando las ecuaciones 18 y 21, podemos calcular el valor de $\gamma_L^d CH_2$ a partir de la pendiente de la recta que se obtiene representando la ΔG_a frente al número de grupos CH_2 en la molécula inyectada. Este valor es dependiente de la temperatura de la columna, y a su vez se puede calcular el valor $\gamma_S^d PE$ según la ecuación 21.

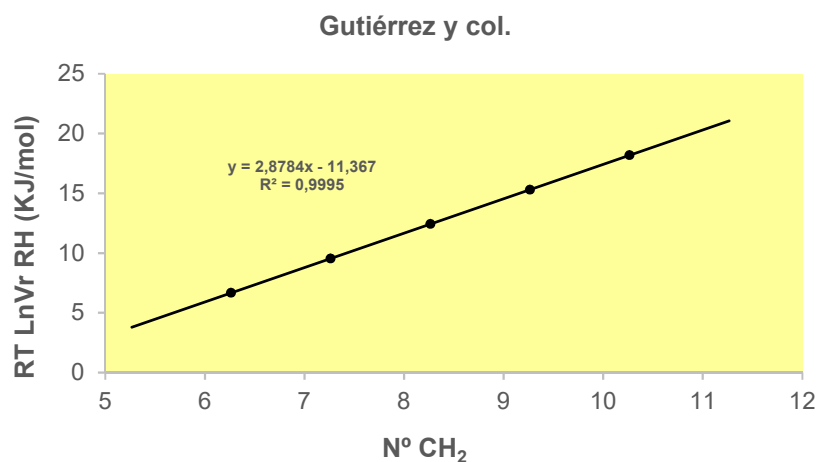


Figura 11. Representación de ΔG_a frente al nº CH_2 de la serie de los n-alcanos en una columna de PE a 70°C.

⁵⁴ M.C.Gutiérrez, I.Baráibar, S.Osuna. "Fibres' surface mapping by solvent adsorption methods" ICCM-14 San Diego, July 14th-18th. Proceedings of the Conference. Paper nº 1669. CDROM, (2003).



3.3.3 Componente específica γ_s^{sp} de una superficie

Cuando se inyectan moléculas polares como patrón, se producirán interacciones dispersivas y específicas con la superficie en estudio y tanto la parte apolar como la polar de la sonda reaccionarán con la fase sólida. De los valores de los volúmenes de retención, V_R , se puede calcular el trabajo de adsorción W_a , con las ecuaciones 15 y 16. Según Fowkes, (ecuación 14) se asume que ambos tipos de interacciones son aditivas. Si se puede encontrar un modo de evaluar W_a^d de cada molécula polar utilizada como patrón, podremos calcular la interacción específica de cada patrón polar con la superficie W_a^{sp} .

Existen métodos en la bibliografía para obtener por separado estos dos términos de la energía superficial. La diferencia entre ellos se basa en el criterio que se aplica para diferenciar la contribución no específica de la interacción total para cada molécula.

Todos los métodos estudiados utilizan el mismo criterio. Se representa la energía de adsorción frente a una propiedad físico-química que esté relacionada con la capacidad de interacción dispersiva de la molécula. Esta propiedad característica muestra una relación lineal entre el número de grupos CH_2 del alcano y dicha propiedad, de forma que al representar los valores de ΔG_a de la serie homóloga de alcanos obtendremos una recta cuya pendiente y ordenada en el origen nos darán información sobre la superficie en estudio.

Entre las propiedades físico-químicas elegidas por los distintos autores encontramos, el logaritmo de la presión de vapor, $\log P_0^{10}$, el área de contacto por la raíz cuadrada de la componente dispersiva de la energía superficial del soluto, $a(\gamma_L^d)^{1/2}$,¹¹ el punto de ebullición T_b ,⁵⁵ la refractividad molecular P_D ,⁵⁶ la polarizabilidad,⁵⁷ varios índices topológicos definidos χ^T ,^{58, 59} y el índice de Kóvats de las moléculas polares en polietileno.

Los índices de Kovats sólo dependen de las características propias del soluto, de las de la fase estacionaria y de la temperatura, y son independientes de la velocidad de flujo, el tamaño de la columna, el volumen muerto, % fase estacionaria, área de contacto, etc...

⁵⁵ D.T. Sawyer, D.J. Brookman, *Anal. Chem.*, 40, 1847 (1968).

⁵⁶ S. Dong, M. Brendlé, J.B. Donnet, *Chromatog.*, 28, 489 (1989).

⁵⁷ J.B. Donnet, S.J. Park, H. Balard, *Chromatog.*, 31, 434 (1991).

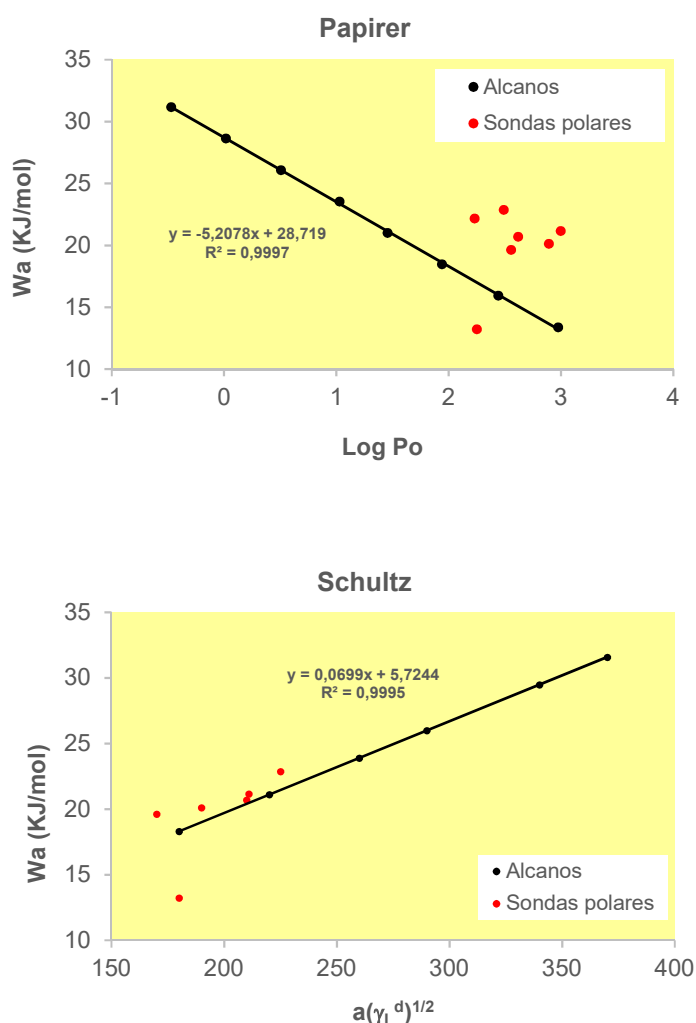
⁵⁸ E. Brendlé, E. Papirer, *J. Colloid Interface Sci.*, 194, 207 (1997).

⁵⁹ E. Papirer, E. Brendlé, *J. Chim. Phys.*, 95, 122 (1998).

Las diferencias entre los índices de Kóvats de una sonda polar sobre una columna S, (I_S) y los índices de referencia medidos sobre la columna de PE, es una medida de la polaridad de la columna S y representa la interacción específica de ese patrón polar sobre dicha columna. Éste incremento de los índices de Kóvats, ΔI , viene dado por:

$$\Delta I = I_S - I_{PE} \quad (22)$$

Como muestra representamos en la figura 12 los valores de energía libre de adsorción de los alcanos y patrones polares, frente a sus valores correspondientes de $\text{Log } P_0$ (Papirer), $a(\gamma_L^d)^{1/2}$ (Shultz), P_D (Dong Donnet) y el n° equivalente de CH_2 (I_x) (Gutierrez y col.) para una columna en estudio con fibra de vidrio a 40°C , para poder hacer una comparativa entre los distintos métodos de la bibliografía y nuestro método propuesto.



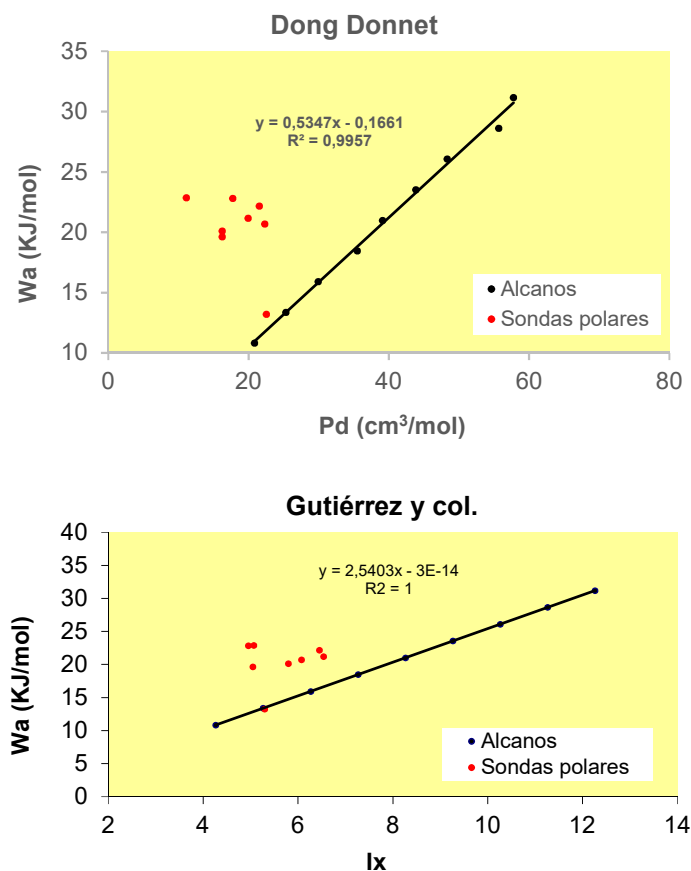


Figura 12. Representación la energía libre de adsorción de alcanos y sondas polares, según diferentes métodos bibliográficos.

Todos estos métodos coinciden en admitir que una molécula con un valor determinado de la propiedad característica, se adsorbe con un trabajo dispersivo de adsorción igual al que tendría un alcano con el mismo valor de abscisa en la recta de la serie homóloga.

Así pues, calculamos la componente específica de la energía de adsorción para cada patrón polar según:

$$W_a^{sp} = W_a - W_a^d \quad (23)$$

Donde W_a^d se calcula interpolando en la recta de los alcanos el valor de esta magnitud característica (abscisa) de cada soluto polar y obteniendo el valor de la ordenada en ese punto (fig. 13). El valor de esa ordenada es W_a^d y es diferente según el método aplicado y la

magnitud característica utilizada para el cálculo. En la tabla 10 se muestra el desglose de W_a , en sus componentes dispersiva y específica, en una columna de fibra de vidrio a 40°C.

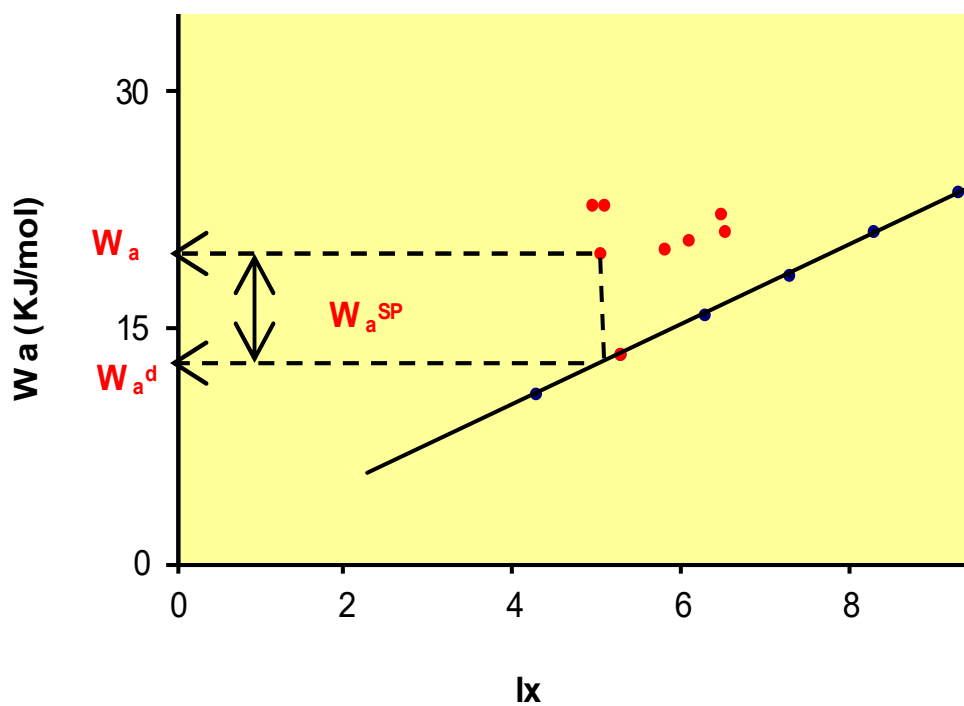


Figura 13. Representación del cálculo de la componente específica de la energía libre de adsorción.



Tabla 10. Desglose de W_a de las sondas inyectadas en una columna de resina ciano éster, aplicando diferentes métodos de cálculo de la bibliografía.

Magnitud característica	Log P^o		$a(V_L^d)^{1/2}$		P_D		I_{PE}	
Componente	W_a^d KJ/mol	W_a^{SP} KJ/mol	W_a^d KJ/mol	W_a^{SP} KJ/mol	W_a^d KJ/mol	W_a^{SP} KJ/mol	W_a^d KJ/mol	W_a^{SP} KJ/mol
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	14,69	0	14,69	0	14,69	0	14,69	0
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	17,49	0	17,49	0	17,49	0	17,49	0
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	20,28	0	20,28	0	20,28	0	20,28	0
$CH_3(CH_2)_6CH_3$	23,07	0	23,07	0	23,07	0	23,07	0
$CH_3(CH_2)_7CH_3$	25,86	0	25,86	0	25,86	0	25,86	0
$CH_3(CH_2)_8CH_3$	28,65	0	28,65	0	28,65	0	28,65	0
$CHCl_3$	18,61	0,28	17,88	1,01	12,94	5,95	17,99	0,9
CH_3COCH_3	16,94	5,61	13,95	8,6	9,75	12,8	14,08	8,47
CH_3COOEt	16,55	4,92	17,01	4,47	13,42	8,05	16,94	4,54
Et_2O	18,63	-2,28	14,67	1,68	13,54	2,8	14,77	1,57
THF	14,33	5,36	17,08	2,61	11,98	7,71	18,25	1,44
CH_3CN	17,41	13,47	-	-	6,67	24,21	14,15	16,73
CH_2Cl	14,94	9,02	15,71	8,25	9,75	14,21	16,17	7,79

Según podemos ver en la tabla 10, excepto algunos valores de los métodos de Schultz y de Gutiérrez (en rojo) que obtienen resultados parecidos, el desglose de energía de adsorción para cada patrón, es muy diferente para los distintos métodos de cálculo.

Con los valores de W_a^{SP} , se pueden calcular las K_a y K_b de la superficie en estudio. Las sondas polares que vamos a utilizar como patrones para la caracterización del carácter ácido o básico de la superficie a estudiar, son compuestos volátiles con carácter ácido, anfótero o básico, como cloroformo, acetato de etilo, acetona, acetonitrilo, éter dietílico, cloruro de metileno, tetrahidrofurano, etc. con características ácido-base descritas y cuantificadas en la bibliografía. Se encuentran en la bibliografía valores de AN (carácter de aceptor electrónico) y de DN (carácter de donador electrónico) de estas moléculas, publicados por Gutmann y col.⁶⁰ Los valores de DN corresponden a la medida de energía del enlace coordinado entre un átomo donador y el Sb del $SbCl_5$ y está expresado en Kcal/mol. Los valores de AN se obtienen de los desplazamientos relativos de la banda RMN del ^{31}P en Et_3PO , cuando éste se

⁶⁰ V. Gutmann. The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions. Plenum. New York (1978).



disuelve en distintas especies ácidas. Estos valores están expresados por un número adimensional. Riddle y Fowkes,⁶¹ corrigieron los valores de AN dados por Gutmann originalmente, considerando la contribución que aportaba la parte no polar de las moléculas a los desplazamientos químicos.

Si los valores de AN y DN no están normalizados a una misma escala, los resultados que de ellos se deriven, no tendrán significado físico. Por ello, Mukhopadhyay⁶² propone una normalización de las escalas de AN y DN tomando como valor de DN de Et₃PO (como compuesto de referencia de los valores de AN) 40 Kcal/mol. Con esto, los valores de AN y DN se pueden recalcular en la misma escala.

La energía libre de interacción específica, en la mayoría de los trabajos de la bibliografía, aplica siguiente expresión,

$$Wa^{sp} = (K_{a_s})DN_{patrón} + (K_{b_s})AN_{patrón} \quad (24)$$

donde Ka_s y Kb_s representan el carácter ácido-básico de la fase sólida en estudio. Estas se obtienen representando los valores calculados de W_a^{sp} de cada sonda polar, dividido por el valor de AN, (W_a^{sp} /AN) frente a DN/AN. La recta resultante proporciona una pendiente que es Ka_s y una ordenada en el origen que es Kb_s. Como ejemplo se muestra, en la figura 14 una de estas gráficas que llevan al cálculo de Ka y Kb del sólido en estudio.

⁶¹ F.L. Riddle, Jr, F.M. Fowkes, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 3259 (1990).

⁶² P. Mukhopadhyay, H.P. Schreiber, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 100, 47 (1995)

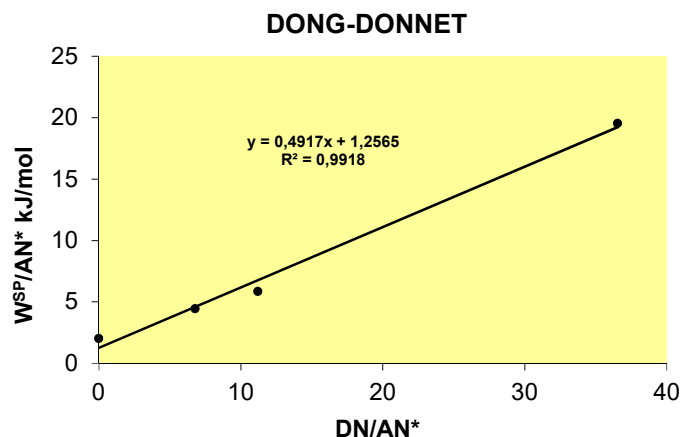


Figura 14. Representación W_a^{sp}/AN frente DN/AN sobre una fibra de vidrio a 40°C, según el modelo de Dong-Donnet.

En nuestra opinión, estos métodos presentan una serie de inconvenientes:

- Cada uno de estos métodos calcula los valores de **Ka y Kb en unas unidades distintas**, por lo que no son comparables los valores obtenidos mediante diferentes métodos. Además, se obtienen en unidades distintas de las de la componente de London γ_s^d calculada con la inyección de los alcanos, por lo que no se obtienen datos reales del grado de polaridad de las superficies, al no tener en cuenta las interacciones de Debye.
- Al no tener en cuenta las interacciones de Debye, **no puede afirmarse que, para un mismo valor de las propiedades tomadas para el cálculo, un soluto polar tenga la misma capacidad de interacción dispersiva que el correspondiente alcano.**
- **Es necesario obtener valores de AN y DN en unidades de adsorción cromatográfica** si se quieren valores de Ka y Kb que realmente sean representativos de las superficies.⁶³

Nuestro método relaciona los valores de la componente de London hallada con los alcanos, con los de componentes ácida o básica de la energía, convirtiendo los valores AN y DN de la bibliografía en valores de energía de adsorción cromatográfica. Para ello en los cálculos de las energías, tenemos en cuenta las interacciones de Debye, ignoradas en todos los demás

⁶³ M.C.Gutiérrez, S.Osuna, I.Baráibar, *J.Chromatography A*, 1087, 142-149 (2005).



métodos tomando un material patrón no polar. Esta propuesta se presentó en el Simposio Internacional de Cromatografía que se celebró en París en octubre de 2004.⁶⁴

Los resultados que mejor describen la superficie a estudio se obtienen con el método propuesto.³⁸

- ***En esta tesis usamos una columna de PE como patrón.***
- ***Se calculan los valores de AN y DN de los solutos polares, en unidades de índices de polietileno (I_{PE}).***
- ***Se calcula la componente de London del grupo CH_2 , en mJ/m^2 , suponiendo el valor de 6\AA^2 como área de contacto de dicho grupo.***
- ***Se propone una expresión para las interacciones dipolo-dipolo inducido, derivada de la recta experimental de Debye de las sondas polares sobre PE dando por buenos los valores de DN/AN dados en la bibliografía ya que están normalizados en la misma escala.***
- ***Se propone un método para cuantificar las interacciones producidas por enlaces de puentes de Hidrógeno, a partir de las interacciones de la serie homóloga de los alcoholes sobre la columna estudiada y sobre PE (valor “cero” de ese tipo de interacciones).***
- ***En este trabajo nos basamos en el método desarrollado por Gutiérrez y col⁶³ en el que se tienen en cuenta las interacciones de Debye, tanto entre los alcanos y las superficies sólidas polares como entre las sondas polares patrones y el patrón sólido apolar de PE. Estas interacciones se ignoran en todos los métodos descritos anteriormente.***

⁶⁴ M.C.Gutiérrez, I.Baráibar, S.Osuna, “Novel Approach for Inverse Gas Chromatography” ISC-04, Paris, (2004).

4 ESTADO DEL ARTE

Según Web of Science⁶⁵, el número de artículos publicados entre 1980 y junio de 2019, en los que se utiliza la Cromatografía de gases inversa, bien sea para caracterizar o modificar superficialmente un material, así como otras posibles aplicaciones, asciende a casi 2500. Se puede ver la distribución a lo largo de los años en la figura 15.

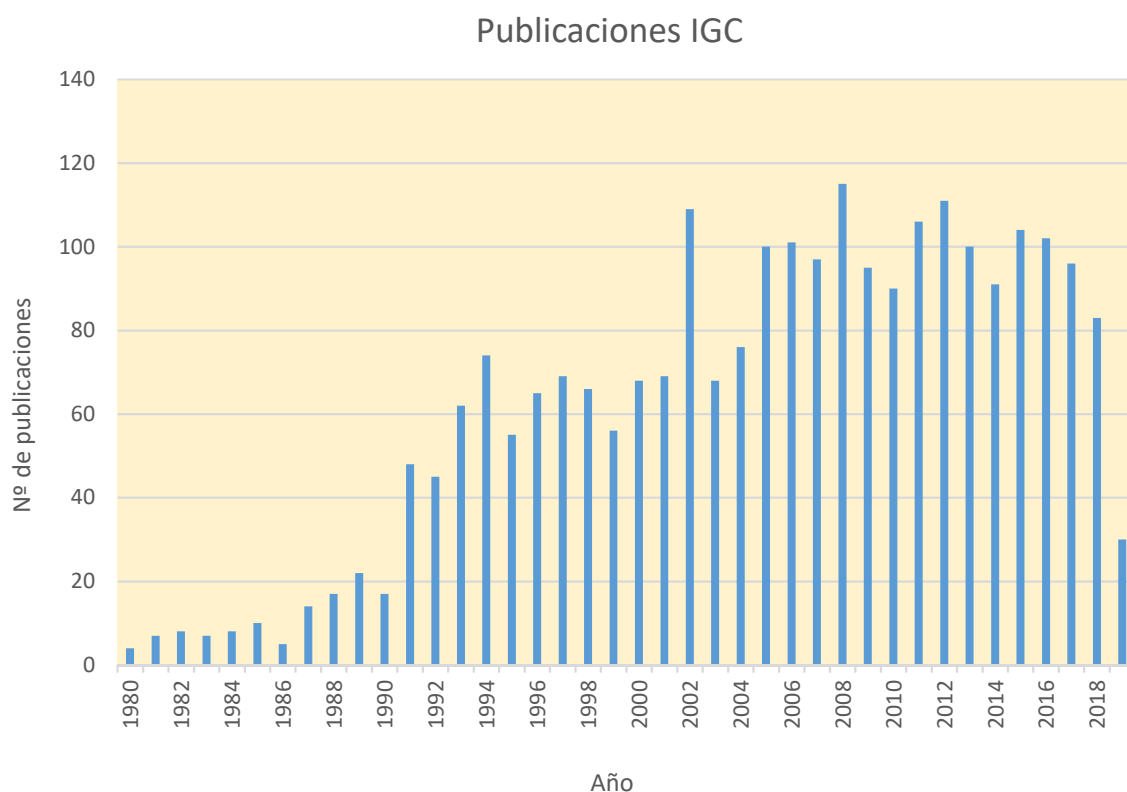


Figura 15. Publicaciones referentes a cromatografía de gases inversa desde 1980 hasta la actualidad.

Se puede observar un continuo crecimiento desde los años 80 hasta alcanzar un máximo estable a partir de 2005 en el que aún parece estar situado el uso de esta técnica, donde permanece más o menos constante la “producción científica”, habiendo superado incluso la crisis de 2007.

También hemos encontrado cinco patentes relacionadas con esta técnica, tres de ellas relacionadas con equipos para realizar las medidas y complementos periféricos de estos, una referente a al estudio de nanomateriales y la última a preparación de patrones.

⁶⁵ <https://www.recursoscientificos.fecyt.es/>



En esta revisión se discutirá la información relativa a la historia, instrumentación y aplicaciones de la cromatografía de gases inversa. Los materiales que se han analizado, incluidos poliméricos, farmacéuticos, minerales, surfactantes y nanomateriales⁶⁶. Las propiedades que se pueden determinar usando IGC, como entalpía y entropía de adsorción, energía superficial, componentes dispersivo y específico, trabajo de adhesión, parámetros de miscibilidad y solubilidad, heterogeneidad superficial, temperatura de transición vítrea y superficies específicas^{67,68,69,70}.

IGC fue introducida en 1941 cuando los ganadores del Nobel, Martin y Synge informaron del uso de la cromatografía para medir los coeficientes de separación entre dos líquidos. Sin embargo, de acuerdo con Kiselev et al.⁷¹ y Conder y Young⁷², los que determinaron las isothermas de adsorción de GC fueron los pioneros en la aplicación de esta técnica para medidas físico químicas, Wicke (1947), Glueckauf (1947), Cremer and Prior (1951) y James and Philips (1954). Al nuevo método se le dio este nombre al inicio de los sesenta, cuando el Profesor A.V. Kiselev⁷³ introdujo el término “cromatografía de gases inversa”, lo que supuso un papel importante en el desarrollo de la química superficial y de la cromatografía⁷⁴. En 1967, Kiselev et al. Mencionaron la capacidad de la GC de determinar propiedades superficiales⁷⁵ como coeficientes de actividad, entropías y calores de disolución⁷⁶, presión de vapor, peso molecular, coeficientes de difusión, isothermas de adsorción, energías libres superficiales, calor y entropía de adsorción, energías de activación de difusión interna y puntos de ebullición de hidrocarburos. IGC fue muy popular en los setenta cuando se estableció como una técnica

⁶⁶ Mohammadi-Jam S, Waters KE, Inverse gas chromatography applications: A review, Adv Colloid Interface Sci (2014).

⁶⁷ Mohammad, Mohammad Amin. Accuracy verification of surface energy components measured by inverse gas chromatography. Journal of chromatography A Vol: 1399 (88-93) (2015).

⁶⁸ Mohammadi-Jam, S.; Waters, K. E. Inverse gas chromatography analysis of minerals: Pyrite wettability. Conferencia: 7th International Flotation Conference (Flotation) Ubicación: Cape Town, South Africa Fecha: (2015). Minerals engineering Vol: 96-97 (130-134) (2016).

⁶⁹ Fekete, E. Csiszar, E. Characterization of the Surface Properties of Cellulosic Fibers in Fibrous and Ground Forms by IGC and Contact Angle Measurements. Fibers and polymers Vol: 18 Número: 7 (1255-1262) (2017).

⁷⁰ Basivi, P. K. Sreekanth, T. V. Sivalingam, R. et ál. Surface characterization and London dispersive surface free energy of functionalized single-walled carbon nanotubes with a blend of polytetrafluoroethylene by inverse gas chromatography. Surface and interface analysis Vol. 51 Número: 5. (516-524) (2019).

⁷¹ Kiselev AV, Yashin YI, Bradley J. Gas-adsorption chromatography. New York: Plenum Press; 1969.

⁷² Conder JR, Young CL. Physicochemical measurement by gas chromatography. New York: Wiley; 1979.

⁷³ Butler D, Williams DR. Particulate characterization: inverse gas chromatography. In: Wilson ID, editor. Encyclopedia of separation science. Elsevier Science Ltd.2000. p. 3609–14.

⁷⁴ Shcherbakova K, Yashin YI, Andrej V. Kiselev's contributions to the science of adsorption, molecular interaction and chromatography. Pure Appl Chem 1989; 61: 1829–34.

⁷⁵ Bilgic, C. Determination of the surface properties of kaolinite by inverse gas chromatography. Water science and technology. Número especial: 2 (319-328) (2018).

⁷⁶ Zhu, Qiao-Na; Wang, Qiang; Hu, Yan-Biao; et ál. Practical Determination of the Solubility Parameters of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bromide ([C(n)C(1)im]Br, n=5, 6, 7, 8) Ionic Liquids by Inverse Gas Chromatography and the Hansen Solubility Parameter. Molecules Vol: 24 Número: 7 Número de artículo: 1346 (2019).



poderosa para el estudio características superficiales de polímeros, copolímeros y sus mezclas^{77,78,79}. En muchos casos se hablaba de IGC como una técnica de medidas físico químicas simple, rápida y precisa, aunque el término “cromatografía de gases inversa” todavía no se usaba habitualmente. El número de publicaciones y el amplio rango de investigaciones publicadas en los ochenta demuestran que la IGC atrajo la atención de investigadores de muy diferentes campos^{80,81,82} desde sílices modificadas⁸³, fibras de vidrio y sílice⁸⁴ hasta galletas⁸⁵, aunque el uso más común que se lo dio a la IGC fue el estudio de polímeros^{86,87,88,89}.

IGC es capaz de proporcionar información sobre un número importante de propiedades físico químicas como la solubilidad⁹⁰ y parámetros de interacción termodinámica, como cinética de difusión, trabajo de cohesión, temperatura de transición vítrea, energía superficial, propiedades ácido-base y comportamiento polar o apolar en la superficie de los materiales de forma que puede caracterizar la adsorbancia en superficies particulares, isothermas de adsorción y trabajo de adhesión. IGC es un método valioso para la caracterización de las propiedades superficiales de polvos disueltos en solutos.

⁷⁷ Gray D, Guillet J. A gas chromatographic method for the study of sorption on polymers. *Macromolecules* 1972; 5:316–21.

⁷⁸ Hradil J, Stamberg J, Kaganov AL, Synek P. Investigation of the surface structure of polymers by chromatographic methods. I. Hydrophilized polyethylene capillaries for medical applications. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, vol. 47. Wiley Online Library; 1974. p. 123–9.

⁷⁹ Braun J-M, Guillet J. Study of polymers by inverse gas chromatography. *Mechanisms of polyreactions polymer characterization*. University of Toronto; 1976 107–45.

⁸⁰ Card TW, Al-Saigh ZY, Munk P. Inverse gas chromatography II. The role of “inert” support. *Macromolecules* 1985; 18: 1030–4.

⁸¹ Demertzis P, Riganakos K, Kontominas M. Water sorption isotherms of crystalline raffinose by inverse gas chromatography. *Int J Food Sci Technol* 1989; 24:629–36.

⁸² Price GJ, Lloyd DR, Ward TC, Schreiber HP. Calculation of solubility parameters by inverse gas chromatography. *ACS Symposium Series*, vol. 391. ACS Publications; 1989. p. 48–58.

⁸³ Vidal A, Papirer E, Jiao WM, Donnet J. Modification of silica surfaces by grafting of alkyl chains. I- Characterization of silica surfaces by inverse gas–solid chromatography at zero surface coverage. *Chromatographia* 1987; 23:121–8.

⁸⁴ Nardin M, Papirer E. Relationship between vapor pressure and surface energy of liquids: application to inverse gas chromatography. *J Colloid Interface Sci.* 1990; 137: 534–45.

⁸⁵ Helen H, Gilbert S. Moisture sorption of dry bakery products by inverse gas chromatography. *J Food Sci* 1985; 50: 454–8.

⁸⁶ Ito K, Usami N, Yamashita Y. Syntheses of methyl methacrylate–stearyl methacrylate graft copolymers and characterization by inverse gas chromatography. *Macromolecules* 1980; 13:216–21.

⁸⁷ Ward T, Sheehy D, McGrath J, Riffle J. Inverse gas chromatography studies of poly(-dimethylsiloxane)- polycarbonate copolymers and blends. *Macromolecules* 1981; 14: 1791–7.

⁸⁸ Al-Saigh ZY, Munk P. Study of polymer–polymer interaction coefficients in polymer blends using inverse gas chromatography. *Macromolecules* 1984; 17:803–9.

⁸⁹ Chen CT, Al-Saigh ZY. Characterization of semicrystalline polymers by inverse gas chromatography I. Poly (vinylidene fluoride). *Macromolecules* 1989; 22:2974–81.

⁹⁰ Ban, Tao; Li, Cai-Lian; Wang, Qiang. Determination of the solubility parameter of allyl imidazolium-based ionic liquid using inverse gas chromatography and Hansen solubility parameter in practice. *Journal of molecular liquids*. Vol: 271 (265-273) (2018).



4.1 FUNDAMENTOS

Una de las aplicaciones más interesantes de la IGC es la medida de energía libre superficial. Respecto a las medidas que se realizan, los datos principales que se obtienen son el tiempo de retención o el volumen de retención. Los datos de retención se refieren al tiempo y volumen de gas requeridos para generar picos debido a las interacciones entre la muestra y la fase estacionaria. Analizando estas interacciones, se pueden calcular varias características de un material.

Las características superficiales de un sólido se pueden describir mediante sus propiedades dispersivas y específicas⁹¹. Las propiedades dispersivas se obtienen calculando las componentes dispersivas de la energía libre superficial. Las propiedades específicas se determinan mediante parámetros que miden la tendencia de la superficie a ser aceptor o dador de electrones o mostrar propiedades ácidas o básicas de Lewis⁹². La suma de la componente dispersiva y específica representa la energía superficial total⁹³. Anteriormente se definía la energía superficial de un sólido mediante la suma de la componente dispersiva y la componente polar de la energía superficial, después la contribución ácido-base pasó a ser una parte importante a la hora de describir la componente no dispersiva⁹⁴.

4.1.1 Componente dispersiva de la energía libre superficial.

4.1.1.1 Método de Schultz.

Uno de los métodos aplicados más habitualmente para determinar la componente dispersiva de la energía superficial fue propuesto por Schultz et al.⁹⁵. Sus cálculos se basaron en la retención de N-alcanos a dilución infinita. Utiliza los alcanos como patrón porque no tienen interacciones ácido-base. La componente dispersiva (London) de la energía superficial se computa a partir de los parámetros de retención obtenidos a dilución infinita, donde se cumple

⁹¹ Legras, A.; Kondor, A.; Alcock, M.; et ál. Inverse gas chromatography for natural fibre characterisation: dispersive and acid-base distribution profiles of the surface energy. *CELLULOSE* Vol. 24 Número: 11 (4691-4700) (2017).

⁹² Daoui, H. Boutoumi, H. Bouhamidi, Y. et ál. Characterization of an Algerian diatomite by inverse gas chromatography: Specific and non-specific contribution and Lewis acid-base parameters. *International journal of polymer analysis and characterization* Vol. 23 Número: 5 (463-473) (2018).

⁹³ Voelkel A, Strzemiescka B, Adamska K, Milczewska K. Inverse gas chromatography as a source of physiochemical data. *J Chromatogr A* 2009; 1216:1551–66.

⁹⁴ Schultz J, Lavielle L, Martin C. The role of the interface in carbon fibre-epoxy composites. *J Adhes* 1987; 23:45–60.

⁹⁵ Schultz J, Lavielle L. Interfacial properties of carbon fiber-epoxy matrix composites. Inverse gas chromatography characterization of polymers and other materials, *ACS Symposium Ser. vol. 391: ACS Publications*; 1989. p. 185–202.

la ley de Henry⁹⁶. Además, asume que no existen interacciones entre las moléculas de adsorbato.

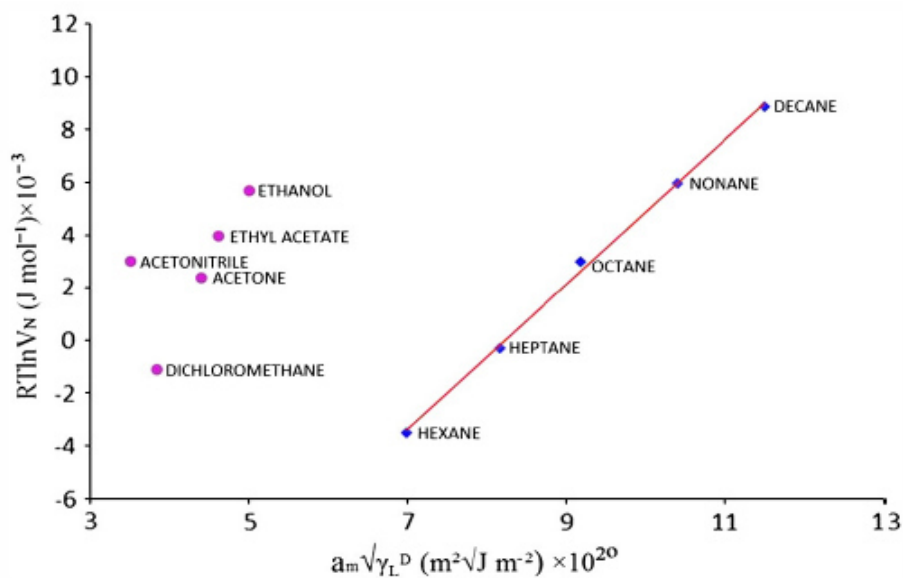


Figura 16. Diagrama para determinar la energía libre superficial del cuarzo por el método de Schultz⁴⁴.

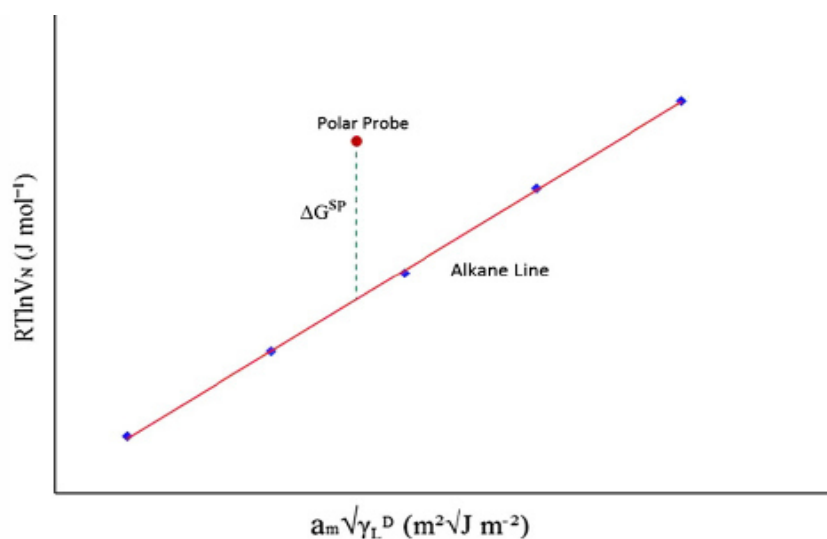


Figura 17. Determinación de la energía libre de Gibbs (ΔG) por el método de Schultz⁴⁴.

⁹⁶ Voelkel A. Physicochemical measurements (inverse gas chromatography). In: Poole C, editor. Gas Chromatography. Elsevier; 2012. p. 477–94 (Chapter 20).

4.1.1.2 Método de Dorrys-Gray.

Dorrys y Gray proponen otro método para determinar la componente de London⁹⁷. Ellos determinaron la termodinámica de adsorción de una serie de n-alcenos a “cobertura cero” (Zona de ley de Henry). La obtención de picos de IGC simétricos y un tiempo de retención constante para inyecciones de diferentes volúmenes confirman que se trabaje en la región que cumple la ley de Henry. Sus experimentos demuestran que los cambios en el flujo de corriente no afectan al volumen de retención. Calcularon la componente dispersiva de la energía superficial considerando la contribución los grupos metileno sólo en la energía libre de adsorción, asumiendo que la energía libre de Gibbs de desorción por mol de grupo metileno es igual al trabajo de adhesión entre la fase estacionaria y la fase móvil de hidrocarburos saturados⁹⁸. Por tanto se puede calcular el incremento de energía libre de adsorción entre dos alcanos con un grupo metileno de diferencia.

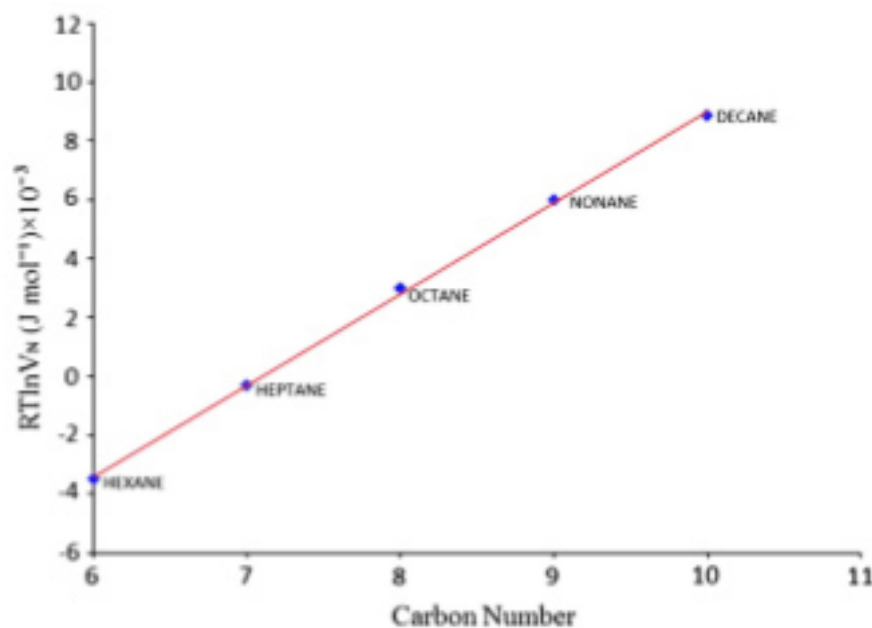


Figura 18. Diagrama para determinar la energía libre superficial del cuarzo por el método de Dorris-Gray⁴⁴.

⁹⁷ Dorris GM, Gray DG. Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers. J Colloid Interface Sci 1980; 77:353–62.

⁹⁸ Vukov AJ, Gray DG. Properties of Carbon Fiber Surfaces. Inverse Gas Chromatography, ACS Symposium Series 1988; 391:168–84.



La pendiente de la recta que se obtiene al representar $RTLnV_N$ frente al número de carbonos del alcano, da γ_S^D ⁹⁹. Con este método sólo se calcula la componente dispersiva (γ_S^D), como se desprende de la figura 18. No obstante, cuando se utiliza el método de Dorris-Gray, la componente específica se puede calcular utilizando otra aproximación como el método de polarización¹⁰⁰.

4.1.1.3 Comparación entre los métodos de Schultz y Dorris-Gray.

Schultz y Lavielle⁵³ confirmaron que los resultados de Dorris-Gray iban en su misma línea. No obstante, Shi et al.¹⁰¹ calcularon la relación entre la energía dispersiva calculada por ambos métodos y llegaron a la conclusión de que la componente dispersiva obtenida por Dorris-Gray es mayor y la relación entre ambas aumenta al aumentar la temperatura. También concluyen que los parámetros calculados mediante el método de Schultz no están muy de acuerdo con los mismos datos reflejados en los handbooks. Otras comparaciones confirmaron que la γ_S^D calculada por Dorris-Gray es más precisa que la obtenida por Schultz.

4.1.2 Componente específica de la energía libre superficial.

Para determinar la componente específica, no dispersiva o componente ácido base (γ_S^{SP}), dicha componente se resta de la energía de absorción libre total. Experimentalmente se obtiene calculando la retención producida sobre solutos polares conocidos. Una de las principales dificultades es que entre una sonda polar y una superficie sólida las interacciones son tanto dispersivas como específicas. Además, las interacciones específicas pueden ser de varios tipos, tales como ácido-base, metálica y por puentes de hidrógeno, de este grupo hay que excluir las interacciones tipo London¹⁰². Según Van Oss, la componente específica de la energía libre superficial se puede dividir en contribución de ácido de Lewis (aceptor de electrones) y la base de Lewis (dador de electrones), esto posibilita la medición de componentes específicos utilizando únicamente dos sondas monopolares, ácidas y básicas, como el diclorometano y acetato de etilo respectivamente.

⁹⁹ Ylä-Mäihäniemi PP, Heng JY, Thielmann F, Williams DR. Inverse gas chromatographic method for measuring the dispersive surface energy distribution for particulates. *Langmuir* 2008; 24:9551–7.

¹⁰⁰ Gamble JF, Davé RN, Kiang S, Leane MM, Tobyn M, Wang SS. Investigating the applicability of inverse gas chromatography to binary powdered systems: an application of surface heterogeneity profiles to understanding preferential probe–surface interactions. *Int J Pharm* 2013; 445:39–46.

¹⁰¹ Shi B, Wang Y, Jia L. Comparison of Dorris–Gray and Schultz methods for the calculation of surface dispersive free energy by inverse gas chromatography. *J Chromatography A* 2011; 218:860–2.

¹⁰² Voelkel A. Physicochemical measurements (inverse gas chromatography). In: Poole C, editor. *Gas Chromatography*. Elsevier; 2012. p. 477–94 (Chapter 20).



4.1.3 Propiedades ácido-base.

Una de las ventajas de IGC en la investigación de las propiedades ácido-base de materiales es la posibilidad de estudiar las variaciones relacionadas con las orientaciones de los distintos grupos en la superficie⁶⁶. Existen diferentes métodos para describir el comportamiento ácido o básico de un sólido, el más habitual para calcular la contribución ácido-base de la energía superficial es el método de Gutmann^{27,28}. En este método, AN y DN representan la capacidad de actuar como ácido de Lewis (aceptor de electrones) y base de Lewis (donador de electrones), respectivamente.

Según Papirer et al.¹⁰³, la principal ventaja del método de Gutmann consiste en poder identificar sondas anfóteras como la acetona. Las moléculas anfóteras pueden actuar como ácido o como base en función de la naturaleza de la sustancia con la que está interactuando. La acetona, por ejemplo, puede actuar como aceptor de electrones debido a la deficiencia de electrones del carbono del grupo carbonilo y a su vez puede actuar como base a través de los electrones compartidos en el átomo de oxígeno.

4.2 APLICACIONES

Se estableció la cromatografía de gases inversa como una técnica simple y precisa para medir las propiedades fisicoquímicas y se investigaron una amplia variedad de materiales mediante esta técnica. El aspecto más atractivo de la IGC fue la caracterización fisicoquímica sobre una amplia gama de materiales no volátiles de diversas formas y con diferentes morfologías.

Se pueden caracterizar por IGC propiedades tanto del material en si, como superficiales, incluyendo componentes dispersivas y específicas de energía libre de superficie, coeficientes de difusión, transiciones de fase y cristalinidad^{63,104,105}. La actividad superficial de un material depende de la naturaleza de la superficie, área, energía libre, porosidad y acidez-basicidad. La IGC es una técnica precisa de caracterización superficial que puede ser utilizada para medir estas características. Es un excelente método para determinar los métodos de producción a los que les afecte las propiedades superficiales o predecir el comportamiento de la muestra en contacto con otros materiales. Por ejemplo, se utilizó con éxito para predecir el

¹⁰³ Papirer E, Balard H, Vidal A. Inverse gas chromatography: a valuable method for the surface characterization of fillers for polymers (glass fibres and silicas). Eur Polym J 1988; 24:783–90.

¹⁰⁴ Kunaver M, Zadnik J, Planinsek O, Srcic S. Inverse gas chromatography—A different approach to characterization of solids and liquids. Acta ChimSlov 2004; 51:373–94.

¹⁰⁵ Voelkel A, Adamska K. Properties of materials as determined by inverse gas chromatography. Annales UMCS. Chemistry 2009; 64:169–83.



efecto del fresado en las propiedades de volumen y las propiedades superficiales de drogas¹⁰⁶ lo que es un factor importante para la industria farmacéutica. En un experimento de IGC, las interacciones surgen por la difusión de las moléculas de la sonda a través de la fase estacionaria. La miscibilidad es una de las especificaciones más importantes del proceso de polimerización, la solubilidad y la interacción de Flory-Huggins también pueden ser determinados por IGC. También es aplicable en la medida de propiedades fisicoquímicas. Las propiedades de varios materiales han sido descritas por Voelkel et al.^{107,108,109}. IGC se conoce generalmente como una técnica de caracterización físico-química, ya que se pueden medir simultáneamente las propiedades físicas y químicas de los materiales¹¹⁰. Sin embargo, una nueva aplicación ha sido introducida recientemente en la que se estudiaron por separado las características estructurales y químicas de nanotubos de carbono mediante el uso de dos grupos distintos de sondas con diferentes propiedades específicas que fueron llamadas "sondas estructurales" y "sondas químicas"¹¹¹.

Esta técnica, por tanto, cubre el análisis de las propiedades superficiales de una gran variedad de materiales. Estos van desde productos farmacéuticos¹¹² hasta minerales¹¹³, lo que indica la versatilidad y las diversas aplicaciones posibles de la IGC.

4.2.1 Materiales poliméricos

Los polímeros son los materiales más investigados utilizando IGC. La medida de ángulo de contacto es el método más común para caracterizar superficies de polímeros. Sin embargo, fue necesario otro método debido a la heterogeneidad y rugosidad de las superficies y a la absorción del líquido en el volumen del polímero (en lugar de adsorción en la superficie) por

¹⁰⁶ Luner PE, Zhang Y, Abramov YA, Carvajal MT. Evaluation of milling method on the surface energetics of molecular crystals using inverse gas chromatography. *Cryst Growth Des* 2012; 12:5271–82.

¹⁰⁷ Voelkel A. Inverse gas chromatography: characterization of polymers, fibers, modified silicas, and surfactants. *Crit Rev Anal Chem* 1991; 22:411–39.

¹⁰⁸ Voelkel A, Strzemieska B, Adamska K, Milczewska K. Inverse gas chromatography as a source of physicochemical data. *J Chromatogr A* 2009; 1216:1551–66.

¹⁰⁹ Voelkel A. Inverse gas chromatography in characterization of surface. *Chemom Intell Lab Syst* 2004; 72:205–7.

¹¹⁰ Faria, M. Vilela, C. Silvestre, A. et ál. Physicochemical surface properties of bacterial cellulose/polymethacrylate nanocomposites: an approach by inverse gas chromatography. *Carbohydrate polymers* Vol: 206 (86-93) (2019).

¹¹¹ Menzel R, Bismarck A, Shaffer MS. Deconvolution of the structural and chemical surface properties of carbon nanotubes by inverse gas chromatography. *Carbon* 2012; 50:3416–21.

¹¹² Cares-Pacheco, M. G.; Calvet, R.; Vaca-Medina, G.; et ál. Inverse gas chromatography a tool to follow physicochemical modifications of pharmaceutical solids: Crystal habit and particles size surface effects. *International journal of pharmaceutics* Vol: 494 Número: 1 (113-126) (2015).

¹¹³ Niu, Chenkai; Xia, Wencheng; Peng, Yaoli . Analysis of coal wettability by inverse gas chromatography and its guidance for coal flotation. *FUEL* Vol: 228 (290-296) (2018).



lo que el método de ángulo contacto no resulta efectivo¹¹⁴. Mediante esta técnica, se pueden evaluar de forma rápida y sencilla las propiedades de los polímeros, como las interacciones de Flory – Huggins, miscibilidad, solubilidad de Hansen (HSP) y los parámetros de solubilidad de Hildebrand. Guillet y Al-Saigh¹¹⁵ discutieron la aplicación de esta técnica en la caracterización de polímeros sintéticos y naturales. Las propiedades que describieron son la transición vítrea, el grado de cristalinidad y la velocidad de cristalización, difusión, coeficientes de actividad, parámetros de solubilidad, puentes de hidrógeno y estudios superficiales como el área de superficie y las isothermas de energía y adsorción. También se definió la interacción entre una matriz polimérica y un pigmento¹¹⁶.

La primera investigación para determinar las propiedades termodinámicas de polímeros mediante IGC, se desarrolló en 1969^{117,118,119}. Ansari y Price^{120,121} estudiaron las propiedades superficiales de polímeros con caolín calcinado utilizando IGC. Evaluaron las diferentes energías superficiales de dos caolines calcinados y polietileno relleno de caolín calcinado, lo cual no era posible diferenciar por XPS. Voelkel et al.¹²² Usaron IGC para investigar el componente dispersivo de la energía libre superficial de varios polímeros. También se estudió la influencia de distintos parámetros como la estructura química, grupo funcional y tratamiento térmico sobre las propiedades dispersivas de los polímeros. Se observó que la componente dispersiva era una medida útil para describir los diferentes comportamientos de las superficies de polímeros de iguales características químicas. También se midieron por IGC las difusividades de agua, metanol y acetato de metilo en poli (acetato de vinilo) y poli (alcohol vinílico) y se compararon con los valores de la literatura¹²³. En la mayoría de los experimentos, se observó que la difusividad de los disolventes en los polímeros depende de la temperatura

¹¹⁴ Anhang J, Gray DG. Surface characterization of poly (ethylene terephthalate) film by inverse gas chromatography. *J Appl Polym Sci* 1982; 27:71–8.

¹¹⁵ Guillet J, Al-Saigh ZY. Inverse gas chromatography in analysis of polymers. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; 2006 1–34.

¹¹⁶ Kunaver M, Zadnik J, Planinsek O, Srcic S. Inverse gas chromatography—A different approach to characterization of solids and liquids. *Acta ChimSlov* 2004; 51:373–94.

¹¹⁷ Lavoie A, Guillet J. Estimation of glass transition on temperatures from gas chromatographic studies on polymers. *Macromolecules* 1969; 2:443–6.

¹¹⁸ Smidsrød O, Guillet J. Study of polymer–solute interactions by gas chromatography. *Macromolecules* 1969; 2:272–7.

¹¹⁹ Guillet J, Stein A. Study of crystallinity in polymers by use of “molecular probes”. *Macromolecules* 1970; 3:102–5.

¹²⁰ Ansari DM, Price GJ. Chromatographic estimation of filler surface energies and correlation with photodegradation of kaolin filled polyethylene. *Polymer* 2004; 45:1823–31.

¹²¹ Ansari DM, Price GJ. Correlation of mechanical properties of clay filled polyamide mouldings with chromatographically measured surface energies. *Polymer* 2004; 45:3663–70.

¹²² Voelkel A, Andrzejewska E, Maga R, Andrzejewski M. Examination of surfaces of solid polymers by inverse gas chromatography: 1. Dispersive properties. *Polymer* 1996; 37:455–62.

¹²³ Zielinski JM, Hamed M, Balashova IM, Danner RP. Diffusion of solvents in poly (vinyl acetate) and partially and fully hydrolyzed poly (vinyl alcohol). *Polym Int* 2013; 63:221–7.



y de la concentración de los disolventes. Además, la difusividad disminuye significativamente cerca de la temperatura de transición vítrea. En otro estudio, se estudió la influencia del flujo de corriente de la fase móvil se estudió la tasa de volumen de retención¹²⁴.

4.2.2 Industria farmacéutica

Después de los polímeros, los productos farmacéuticos son los materiales más investigados por IGC. La industria farmacéutica requiere una gran precisión en la caracterización de pequeñas cantidades de sustancias en diferentes formas. Los productos farmacéuticos se formulan con más de un ingrediente activo y por lo tanto es de gran importancia la comprensión de las interacciones entre ellos. Además, dado que los distintos ingredientes a menudo son energéticamente heterogéneos, la distribución de su energía superficial desempeña un papel importante en la calidad del producto. Se cree que utilizando los métodos tradicionales para determinar la energía libre, como la medida de ángulo de contacto, las condiciones experimentales pueden interferir con los resultados¹²⁵.

Por lo tanto, la caracterización superficial por IGC de ingredientes activos, excipientes y sistemas de administración de fármacos (DDS) se ha convertido en un método de gran interés en los últimos años. También se encontró la IGC como una técnica eficaz para definir las condiciones de almacenamiento y la vida útil de productos farmacéuticos mediante la medición de las relaciones de cristalización¹²⁶. Se han estudiado las propiedades de distintos materiales y la influencia de diferentes métodos de preparación, como molienda y deshidratación, así como el impacto de variables experimentales, como temperatura, presión de compactación, Contenido de agua y humedad ambiental en las características del producto¹²⁷. Sin embargo, para materiales demasiado finos como el estearato de magnesio, se observó que son difíciles de caracterizar mediante IGC debido a la caída de presión a través de la columna, ya que las partículas tienden a compactarse dentro de la columna lo que además dificulta el contacto de las sondas con la superficie a estudiar. IGC se ha establecido como una técnica útil y precisa para predecir cambios en las características de los polvos farmacéuticos debido a diferentes procesos industriales. Por ejemplo, la energía

¹²⁴ Tyagi O, Deshpande D. Inverse gas chromatography of poly (n-butylmethacrylate): effect of flow rate on specific retention volume and detection of glass transition temperature. *J Appl Polym Sci* 2003; 34:2377–88.

¹²⁵ Grimsey IM, Feeley JC, York P. Analysis of the surface energy of pharmaceutical powders by inverse gas chromatography. *J Pharm Sci* 2002; 91:571–83.

¹²⁶ Guo Y, Shalaev E, Smith S. Solid-state analysis and amorphous dispersions in assessing the physical stability of pharmaceutical formulations. *Trends Anal Chem* 2013; 49:137–44.

¹²⁷ Chamarthy SP. The different roles of surface and bulk effects on the functionality of pharmaceutical materials: ProQuest; 2007.



superficial de los materiales ha sido evaluada por IGC, para evaluar el impacto termodinámico del tamaño de partícula y molienda^{128,129} o micronización¹³⁰. Además, la alta sensibilidad la convierte en una valiosa técnica para detectar cambios mínimos en la naturaleza de una superficie debido a la fabricación, también puede usarse para predecir el impacto de diferentes métodos de desgaste o escisión en las características del polvo. Se concluyó que el efecto de fresado en las energías superficiales dependía en gran medida del compuesto estudiado. Sin embargo, el proceso de molienda tuvo un impacto mínimo en las energías superficiales, resultó en partículas más pequeñas, pero con la misma disposición atómica en la superficie¹³¹. IGC también se ha aplicado para calcular el trabajo de adhesión y de cohesión de materiales farmacéuticos. La influencia de los lubricantes en la formulación de productos farmacéuticos está directamente relacionada con su efecto sobre la reducción de fuerzas de cohesión entre partículas o las fuerzas adhesivas entre las partículas y la pared del contenedor¹³².

4.2.3 Compuestos inorgánicos

El estudio superficial de minerales suele ser difícil debido a su tendencia a adsorber agua, especialmente aquellos compuestos que tienen alta energía superficial. Sin embargo, se ha utilizado la IGC con éxito para caracterizar dichos materiales¹³³. Un ejemplo de esto es el carbonato de calcio (CaCO_3) que se caracterizó por IGC a dilución infinita¹³⁴. Keller y Luner¹³⁵ caracterizaron y compararon la química superficial de carbonato de calcio, mármol y tiza, investigando la porosidad, superficie y composición química. Los resultados mostraron que el agua adsorbida física y químicamente en la superficie y dentro de los poros, juega un papel importante en la energía superficial de los carbonatos de calcio. La deshidratación del

¹²⁸ Heng JY, Thielmann F, Williams DR. The effects of milling on the surface properties of form I paracetamol crystals. *Pharm Res* 2006; 23:1918–27.

¹²⁹ Chamarthy SP, Pinal R. The nature of crystal disorder in milled pharmaceutical materials. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2008; 331:68–75.

¹³⁰ Gamble JF, Leane M, Olusanmi D, Tobyn M, Šupuk E, Khoo J, et al. Surface energy analysis as a tool to probe the surface energy characteristics of micronized materials—A comparison with inverse gas chromatography. *Int J Pharm* 2011; 422:238–44.

¹³¹ Luner PE, Zhang Y, Abramov YA, Carvajal MT. Evaluation of milling method on the surface energetics of molecular crystals using inverse gas chromatography. *Cryst Growth Des* 2012; 12:5271–82.

¹³² Zhou QT, Denman JA, Gengenbach T, Das S, Qu L, Zhang H, et al. Characterization of the surface properties of a model pharmaceutical fine powder modified with a pharmaceutical lubricant to improve flow via a mechanical dry coating approach. *J Pharm Sci* 2011; 100:3421–30.

¹³³ Bendada, K.; Hamdi, B.; Boudriche, L.; et al. Surface characterization of reservoir rocks by inverse gas chromatography: Effect of a surfactant. *Colloids and surfaces A- Physicochemical and engineering aspects* Vol: 504 (75–85) (2016).

¹³⁴ Fekete E, Móczó J, Pukánszky B. Determination of the surface characteristics of particulate fillers by inverse gas chromatography at infinite dilution: a critical approach. *J Colloid Interface Sci* 2004; 269:143–52.

¹³⁵ Keller DS, Luner P. Surface energetics of calcium carbonates using inverse gas chromatography. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2000; 161:401–15.



compuesto por calentamiento produjo un aumento de la energía superficial. La IGC mostró un alto grado de sensibilidad en el seguimiento de la desorción del agua.

En el transporte de petróleo, las superficies hidrófilas liberan más petróleo que las hidrofóbicas, este fenómeno influye en la extracción de los depósitos petrolíferos. Con el fin de aumentar el rendimiento en la recuperación del petróleo de depósitos de difícil acceso, se estudiaron las interacciones químicas entre el petróleo, la fase acuosa y rocas de diferentes orígenes¹³⁶.

La caracterización de la energía superficial de las rocas fue estudiada por Arsalan et al.^{137,138}. Se determinaron las componentes de Lifshitz-van der Waals (dispersivo) y ácido-base de la energía superficial de carbonatos (calcita y dolomita) y rocas de arenisca. Para todos estos minerales, la componente Lifshitz-van der Waals disminuyó al aumentar la temperatura, al contrario que las propiedades ácido-base que aumentaron con el incremento de temperatura. La calidad de un material abrasivo depende en gran medida de su capacidad de abrasión, su cobertura por un agente humectante y la calidad del proceso de endurecimiento. Voelkel y Strzemiecka¹³⁹ utilizaron IGC para evaluar el grado de reticulación en la fabricación de herramientas para molienda. Jurga et al.¹⁴⁰ aplicaron IGC para examinar el grado de reticulación de resinas en el producto intermedio, que es determinante en la estabilidad de productos abrasivos.

4.2.4 Materiales planos

Para caracterizar la superficie de materiales planos, como film polimérico¹⁴¹, mediante IGC se han aplicado diferentes métodos para introducir la muestra en la columna cromatográfica. Algunos se depositaron sobre las paredes de la columna, así se pudo caracterizar film de poli(etilén tereftalato) (PET) mediante IGC. Se rellenó una columna con pequeños discos de

¹³⁶ Skovbjerg L, Okhrimenko D, Khoo J, Dalby KN, Hassenkam T, Makovicky E, et al. Preferential adsorption of hydrocarbons to nanometer-sized clay on chalk particle surfaces. *Energy Fuel* 2013; 27:3642–52.

¹³⁷ Arsalan N, Palayangoda SS, Burnett DJ, Buiting JJ, Nguyen QP. Surface energy characterization of carbonate rocks. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2013; 436:139–47.

¹³⁸ Arsalan N, Palayangoda SS, Burnett DJ, Buiting JJ, Nguyen QP. Surface energy characterization of sandstone rocks. *J Phys Chem Solid* 2013; 74:1069–77.

¹³⁹ Voelkel A, Strzemiecka B. Inverse gas chromatographic evaluation of the extent of cross-linking of resins in grinding tools. *Acta Chromatogr* 2006; 16:140.

¹⁴⁰ Jurga J, Voelkel A, Strzemiecka B. Application of different analytical methods used in the study of the cross-linking of resins in intermediate-product used in manufacturing of abrasive articles. *J Appl Polym Sci* 2009; 112:3305–12.

¹⁴¹ Klein, G.L.; Pierre, G. Bellon-Fontaine, M. et ál. Inverse Gas Chromatography with Film Cell Unit: An Attractive Alternative Method to Characterize Surface Properties of Thin Films. *Journal of chromatography science* Vol: 53 Número: 8 (1233-1238) (2015).



poliéster y se determinaron la componente dispersiva de la energía superficial y la energía libre de adsorción a tres temperaturas. Los valores de la componente dispersiva estaban en correlación con las medidas de ángulo de contacto. Katz y Gray, también estudiaron celofán empaquetando discos en una columna cromatográfica, determinando la energía libre superficial, entropía y entalpía de adsorción del mismo. Ellos investigaron en detalle la adsorción de alcanos sobre el celofán y se investigaron sus características superficiales y la influencia de la humedad en dichas interacciones superficiales. Se compararon las medidas obtenidas por IGC con las medidas de ángulo de contacto y los análisis realizados con BET y se concluyó que los resultados obtenidos mediante IGC estaban de acuerdo con los resultados obtenidos mediante los métodos convencionales. En otro estudio se rellenó la columna con plásticos de empaquetar alimentos para investigar si se transferían aromas de estos a aquellos. También se estudió celulosa cortando papel en trozos pequeños e introduciéndolos en un tubo de acero inoxidable con vacío.

Sin embargo, ninguno de estos métodos se considera ideal para determinar las propiedades de un film mediante IGC. Hay nuevos equipos que se pueden equipar con un sistema específico para caracterizar films, películas delgadas, tiras y obleas. El sistema es capaz de adaptar un amplio rango de muestras planas conectándolo al cromatógrafo externamente. Muchas superficies planas requieren un alto grado de homogeneidad superficial y poder determinar la energía superficial en función del área puede ser de gran importancia en muchos campos, como plásticos o metales.

4.2.5 Sílice

La sílice es uno de los compuestos inorgánicos más caracterizados¹⁴², se encuentra tanto en la naturaleza como sintetizado en diferentes formas, incluyendo cristal, coloidal, materiales pirógenos y porosos, tales como gel de sílice y aerogel. La química superficial de la sílice porosa y los cambios debidos a diversas modificaciones han sido estudiados por diferentes investigadores. Los resultados han demostrado que la energía superficial dispersiva del material funciona independientemente de su superficie específica¹⁴³. También se investigó la modificación superficial de la sílice por una reacción de esterificación con alcoholes (sílice pirogénica). En investigaciones similares, las propiedades superficiales de sílice con una

¹⁴² Bauer, F. Meyer, R. Czihal, S. et ál. Functionalization of porous siliceous materials, Part 2: Surface characterization by inverse gas chromatography. Journal of chromatography. A (2019).

¹⁴³ Rückriem M, Inayat A, Enke D, Gläser R, Einicke W-D, Rockmann R. Inverse gas chromatography for determining the dispersive surface energy of porous silica. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp 2010; 357:21–6.



cadena alquílica de ocho carbonos¹⁴⁴, metanol¹⁴⁵ y hexadecanol, dichas cadenas¹⁴⁶ se evaluaron a concentración finita. Adicionalmente, se estudió el efecto del grado de cobertura de la sílice sililada tanto a concentración finita como a la dilución infinita¹⁴⁷. Sidqi et al.¹⁴⁸ midieron los parámetros termodinámicos de la superficie de sílice pura e impura, obtenidas de diferentes fuentes.

Brendlé y Papirer^{149,150} propusieron un índice topológico (X_T) para sondas en IGC para evaluar la nanorugosidad superficial de sólidos de diversas morfologías. Se caracterizaron sílices cristalinas pirogénicas y lamelares, así como zirconia (ZrO_2), goetita y grafito, usando como sondas alcanos lineales, ramificados y cíclicos. Se realizó el estudio basándose en el hecho de que las interacciones entre la superficie sólida y los solutos no sólo están controladas por el estado de los sitios de energía de la superficie, sino también por la estructura molecular y la morfología de los adsorbatos individuales. El parámetro X_T se utilizó con éxito para determinar γ^D y la rugosidad de la superficie de las muestras utilizando los Índices topológicos calculados para las sondas. Rueckriem et al.¹⁵¹ aplicaron IGC para describir cómo afectan las texturas a la energía superficial dispersiva y la energía superficial específica. Los resultados mostraron que la energía superficial dispersiva γ^D de las muestras se incrementó ligeramente debido a la modificación de la superficie. En contraste, los componentes no dispersivos de la energía libre superficial (γ^{SD}) cambiaron significativamente, este fenómeno se atribuyó principalmente a la existencia de grupos hidroxilo en la superficie.

¹⁴⁴ Tijburg I, Jagiello J, Vidal A, Papirer E. Inverse gas chromatographic studies on silica: infinite dilution and finite concentration measurements. *Langmuir* 1991; 7:2243–7.

¹⁴⁵ Papirer E, Vidal A, Jiao WM, Donnet J. Modification of silica surfaces by grafting of alkyl chains. II- Characterization of silica surfaces by inverse gas-solid chromatography at finite concentration. *Chromatographia* 1987; 23:279–85.

¹⁴⁶ Jagiello J, Ligner G, Papirer E. Characterization of silicas by inverse gas chromatography at finite concentration: determination of the adsorption energy distribution function. *J Colloid Interface Sci* 1990; 137:128–36.

¹⁴⁷ Donnet J-B, Balard H, Nedjari N, Hamdi B, Barthel H, Gottschalk-Gaudig T. Influence of specific surface area of pyrogenic silicas on their heat of immersion in water and on their surface properties assessed using inverse gas chromatography. *J Colloid Interface Sci* 2008; 328:15–9.

¹⁴⁸ Sidqi M, Ligner G, Jagiello J, Balard H, Papirer E. Characterization of specific interaction capacity of solid surfaces by adsorption of alkanes and alkenes. Part I: adsorption on open surfaces. *Chromatographia* 1989; 28:588–92.

¹⁴⁹ Brendlé E, Papirer E. A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography for the surface nanorugosity evaluation. *J Colloid Interface Sci* 1997; 194:207–16.

¹⁵⁰ Brendlé E, Papirer E. A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography. *J Colloid Interface Sci* 1997; 194:217–24.

¹⁵¹ Rueckriem M, Hahn T, Enke D. Inverse gas chromatographic studies on porous glass. *Opt Appl* 2012; 42:295–306.



4.2.6 Zeolitas

Las zeolitas naturales tienen numerosas aplicaciones como catalizadores en separación de gases e intercambio iónico, principalmente debido a su porosidad característica y su alta superficie específica. Este grupo de minerales también se utiliza como tamices moleculares con alta selectividad para separar diferentes componentes de una mezcla. Son adsorbentes en tratamiento de aguas y depuración de otros fluidos industriales. Se han medido los componentes específicos y dispersivos de energía libre de superficie de las zeolitas mediante IGC, así como la energía libre y la entalpía de adsorción¹⁵². Se caracterizaron distintos tipos de zeolitas^{153,154}. Estos experimentos utilizaron IGC para investigar el efecto de las condiciones de almacenamiento y la humedad, sobre la superficie de las zeolitas. Los resultados mostraron que la acidez y basicidad de la superficie estaban directamente relacionados con la humedad relativa del gas portador, aunque estos parámetros no pudieron ser medidos en zeolitas finas y gruesas debido a su gran actividad. Además, la aplicación de IGC posibilita el uso de zeolitas en la producción de abrasivos sin fabricar un producto de prueba, lo que es importante para la optimización del proceso de producción en cuanto a tiempo y coste¹⁵⁵. En otra investigación interesante, Thielmann et al.^{156,157} combinaron métodos de desorción térmica con IGC para examinar la superficie de zeolitas de distintos tamaños de poro y lograron distinguir las contribuciones de los fenómenos de adsorción de microporos y mesoporos debido a las diferencias entre los mecanismos de adsorción.

4.2.7 Nanomateriales

La diferencia entre los materiales mencionados anteriormente y los nanomateriales es que estos tienen nanoestructuras. Sin embargo, sus características químicas y físicas, tales como propiedades electrónicas y energía superficial, pueden ser diferentes de las características

¹⁵² Díaz E, Ordóñez S, Vega A, Coca J. Evaluation of adsorption properties of zeolites using inverse gas chromatography: comparison with immersion calorimetry. *Thermochim Acta* 2005; 434:9–14.

¹⁵³ Strzemiecka B, Kołodziejek J, Kasperkowiak M, Voelkel A. Influence of relative humidity on the properties of examined materials by means of inverse gas chromatography. *J Chromatogr A* 2012; 1271:201–6.

¹⁵⁴ Kasperkowiak M, Kołodziejek J, Strzemiecka B, Voelkel A. Effect of impregnating agent and relative humidity on surface characteristics of sorbents determined by inverse gas chromatography. *J Chromatogr A* 2013; 1288:101–4.

¹⁵⁵ Strzemiecka B, Voelkel A, Kasperkowiak M. Characterization of zeolites as potential new generation fillers in abrasive articles. Physicochemical properties of zeolites and their interactions with resins. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2010; 372:80–5.

¹⁵⁶ Thielmann F, Butler D, Williams D, Baumgarten E. Characterisation of microporous materials by dynamic sorption methods. *Stud Surf Sci Catal* 2000; 129:633–8.

¹⁵⁷ Thielmann F, Butler D, Williams D. Characterization of porous materials by finite concentration inverse gas chromatography. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2001; 187:267–72.



del material a granel debido al tamaño de partícula^{158,159}. Las aplicaciones de IGC en esta área se han centrado principalmente en las nanopartículas de carbono. Menzel et al.¹⁶⁰ estudiaron las propiedades fisicoquímicas de la superficie de nanotubos de carbono. La novedad de su trabajo fue aplicar IGC a la investigación de la estructura superficial de los sólidos y la química de la superficie por separado, para evitar las interferencias entre estas dos características. Se observó que los resultados estaban de acuerdo con los obtenidos mediante técnicas convencionales de caracterización superficial, incluyendo microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Además, se indica que la modificación superficial por alta temperatura da lugar a una disminución de la polaridad de la superficie, mientras que la oxidación incrementa la polaridad de la superficie de los nanotubos. También se descubrió que el injerto de pequeñas cantidades de metacrilato de metilo tiene una notable influencia sobre las propiedades superficiales de los nanotubos examinados, al disminuir la energía superficial y la capacidad de adsorción. También se utilizó IGC para estudiar el mecanismo de adsorción de productos químicos orgánicos en nanotubos de carbono^{161,162}. A dilución infinita, se determinaron propiedades como la componente dispersiva de la energía libre y los parámetros ácido-base de nanotubos de carbono de pared múltiple para investigar sus cambios por modificaciones químicas^{163,164}. Se han caracterizado tres tipos diferentes de carbono, incluidas nanofibras de carbono, nanotubos de paredes múltiples y grafitos de alta superficie¹⁶⁵. Se determinaron la energía superficial, componentes dispersivos y específicos, energía libre y la entalpía de adsorción de dichos materiales para investigar su capacidad de adsorción de n-alcenos. Se demostró que los grafitos de alta superficie eran los más favorables energéticamente para esta adsorción. También se caracterizaron nanopulvos de grafeno y grafito de pocas capas¹⁶⁶.

¹⁵⁸ Faria, M. Vilela, C. Silvestre, A. et ál. Physicochemical surface properties of bacterial cellulose/polymethacrylate nanocomposites: an approach by inverse gas chromatography. Carbohydrate polymers Vol: 206 (86-93) (2019).

¹⁵⁹ Alonso, E. Faria, M. Ferreira, A. et ál. Influence of the matrix and polymerization methods on the synthesis of BC/PANi nanocomposites: an IGC study. CELLULOSE Volumen: 25 Número: 4 (2343-2354) (2018).

¹⁶⁰ Menzel R, Bismarck A, Shaffer MS. Deconvolution of the structural and chemical surface properties of carbon nanotubes by inverse gas chromatography. Carbon 2012; 50:3416–21.

¹⁶¹ Y-h Shih, M-s Li. Adsorption of selected volatile organic vapors on multiwall carbon nanotubes. J Hazard Mater 2008; 154:21–8.

¹⁶² Basivi, P. Sreekanth, T, Sivalingam, R. et ál. Surface and interface analysis. 2019. 51; 5; 516-524.

¹⁶³ Zhang X, Yang D, Xu P, Wang C, Du Q. Characterizing the surface properties of carbon nanotubes by inverse gas chromatography. J Mater Sci 2007; 42:7069–75.

¹⁶⁴ Menzel R, Lee A, Bismarck A, Shaffer MS. Inverse gas chromatography of as received and modified carbon nanotubes. Langmuir 2009; 25:8340–8.

¹⁶⁵ Díaz E, Ordóñez S, Vega A. Adsorption of volatile organic compounds onto carbon nanotubes, carbon nanofibers, and high-surface-area graphites. J Colloid Interface Sci 2007; 305:7–16.

¹⁶⁶ Lazar P, Otyepková E, Banáš P, Fargašová A, Šafářová K, Lapčík L, et al. The nature of high surface energy sites in graphene and graphite. Carbon 2014; 73:448–53.



4.2.8 Surfactantes

Los surfactantes son agentes tensioactivos, su función se basa en su adsorción en las interfases y la reducción de la tensión superficial entre estas. Según la naturaleza del grupo polar, se clasifican en tensioactivos catiónicos, aniónicos o no iónicos. Mediante IGC se determinaron los parámetros de interacción de tensioactivos catiónicos anhidros y sus mezclas^{167,168}. Los resultados mostraron que la miscibilidad de un surfactante depende de las diferencias en la temperatura, longitud de la cadena y la relación entre componentes de las mezclas de tensioactivos. También fueron determinados los parámetros de la solubilidad de los surfactantes no iónicos^{169,170,171}. Los resultados indicaron que las propiedades termodinámicas de estos surfactantes se rigen por la temperatura, estructura molecular, peso molecular, longitud de la cadena, proporción entre las componentes, polaridad y enlaces de hidrógeno.

4.2.9 Otros materiales

De los materiales estudiados mediante IGC nombrados anteriormente merece la pena destacar algunos de ellos. El carbón activado¹⁷² es un material ampliamente utilizado en diversas industrias. Las Propiedades químicas superficiales y la distribución del tamaño de los poros de diferentes carbonos activados se investigaron mediante IGC^{173,174} para evaluar la influencia de diversos tratamientos sobre sus características. Los líquidos iónicos¹⁷⁵ son ampliamente utilizados como eliminadores en industrias químicas, disolventes en el procesamiento de celulosa, agentes dispersantes en pinturas, medios de transporte para

¹⁶⁷ Bardavid S, Schulz P, Arancibia E. Miscibility of anhydrous cationic surfactant mixtures. *J Mol Liq* 2010; 156:165–70.

¹⁶⁸ Bardavid S, Schulz P, Arancibia E. IGC studies of binary cationic surfactant mixtures. *J Colloid Interface Sci* 2007; 316:114–9.

¹⁶⁹ de Schaefer C, de Ruiz Holgado M, Arancibia E. Effective solubility parameters of sucrose monoester surfactants obtained by inverse gas chromatography. *Fluid Phase Equilib* 2008; 272:53–9.

¹⁷⁰ Adamska K, Voelkel A. Hansen solubility parameters for polyethylene glycols by inverse gas chromatography. *J Chromatogr A* 2006; 1132:260–7.

¹⁷¹ Choi P, Kavassalis T, Rudin A. Measurement of three-dimensional solubility parameters of nonyl phenol ethoxylates using inverse gas chromatography. *J Colloid Interface Sci* 1996; 180:1–8.

¹⁷² Pal, A. Kondor, A. Mitra, S. et ál. On surface energy and acid-base properties of highly porous parent and surface treated activated carbons using inverse gas chromatography. *Journal and Industrial engineering chemistry*. 69:432-443; 2019.

¹⁷³ Jagiello J, Bandosz TJ, Schwarz JA. Inverse gas chromatographic study of activated carbons: the effect of controlled oxidation on microstructure and surface chemical functionality. *J Colloid Interface Sci* 1992; 151:433–45.

¹⁷⁴ Jagiello J, Bandosz TJ, Schwarz JA. Application of inverse gas chromatography at infinite dilution to study the effects of oxidation of activated carbons. *Carbon* 1992; 30:63–9.

¹⁷⁵ Zhang, M. He, Z. et ál; Thermodynamics and activity coefficients at infinite dilution for organic compounds in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride *Journal of chemical thermodynamics*; 128; 187-194. 2019.



gases reactivos, medios electrolíticos en la recuperación de combustible nuclear y electrolitos en pilas eléctricas. Los estudios demostraron el efecto de las sustituciones en la selección de líquidos iónicos, en la separación de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, así como el efecto de la longitud de la cadena de alquilo en los coeficientes de actividad de los líquidos iónicos. También se estudió la miscibilidad en mezclas de disolventes¹⁷⁶.

También se han caracterizado mediante IGC fibras naturales y sintéticas¹⁷⁷. Las fibras de lana (sin tratar y cloradas) se caracterizaron utilizando n-alcoholes como sondas¹⁷⁸. Se comprobó que la lana clorada contenía menos grupos sulfónicos en la superficie y se demostró que ocurría un reordenamiento macromolecular durante los procesos de humectación y secado. Se estudiaron las propiedades superficiales de fibras de carbono derivadas de brea y poliacrilonitrilo (PAN)^{179,180,181}. Componentes dispersivos y las interacciones específicas de las fibras de carbono se midieron antes y después de la modificación por tratamientos térmicos y oxidación anódica, para evaluar la adherencia entre fibra y matriz¹⁸².

Se modificaron diferentes tipos de fibras lignocelulósicas como lino, cáñamo, kenaf, agave, agave híbrido, sisal y piña, mediante hidroxilo sódico y una proteína de cereal llamada zeína. Después de eso, se midieron las características ácido-base y la energía superficial dispersiva de las fibras modificadas y las no tratadas¹⁸³.

La influencia y el impacto de IGC también son notables en el medio ambiente y la biotecnología. El carbono pirolítico es una de los productos claves de la pirólisis de neumáticos de desecho. Puede ser usado para reemplazar el carbón comercial semi-reforzado después de la desmineralización y modificación. El caucho con carbono pirolítico se analizó para

¹⁷⁶ Sreekanth TVM, Reddy KS. Analysis of solvent-solvent interactions in mixed isosteric solvents by inverse gas chromatography. *Chromatographia* 2007; 65:325–30.

¹⁷⁷ Kondor, A. Quellet, C. Dallos, A. Surface characterization of standard cotton fibres and determination of adsorption isotherms of fragrances by IGC. *Surface and interface analysis* Vol. 47 Número: 11 (1040-1050) (2015).

¹⁷⁸ McLaughlin J, Pope C. Inverse gas chromatography of wool. *J Appl Polym Sci* 1982; 27:1643–54.

¹⁷⁹ Huson MG, Church JS, Kafi AA, Woodhead AL, Khoo J, Kiran M, et al. Heterogeneity of carbon fibre. *Carbon* 2014; 68:240–9.

¹⁸⁰ Kafi A, Henderson L, Servinis L, Huson M, Gengenbach T, Khoo J, et al. New surface treatments for low cost carbon fiber. *SAMPE 2013: Education and green skymaterials technology for a better world. Proceedings of the 2013 Society for the Advancement of Material and Process Engineering: SAMPE*; 2013. p. 456–69.

¹⁸¹ Hamieh T, Fadlallah M-B, Schultz J. New approach to characterise physicochemical properties of solid substrates by inverse gas chromatography at infinite dilution: III. Determination of the acid-base properties of some solid substrates (polymers, oxides and carbon fibres): a new model. *J Chromatography A* 2002; 969:37–47.

¹⁸² Donnet JB, Park SJ. Surface characteristics of pitch-based carbon fibers by inverse gas chromatography method. *Carbon* 1991; 29:955–61.

¹⁸³ Cordeiro N, Gouveia C, John MJ. Investigation of surface properties of physicochemically modified natural fibres using inverse gas chromatography. *Ind Crops Prod* 2011; 33:108–15.



evaluar la interacción entre cauchos naturales en comparación con el carbono pirolítico comercial¹⁸⁴.

También se caracterizaron las superficies de óxido metálico. Se estudió el efecto del tratamiento térmico en las propiedades superficiales de diferentes hematites mediante la evaluación de la energía libre de adsorción del grupo CH₂, morfología y propiedades ácido-base de las superficies de la muestra¹⁸⁵.

IGC ha encontrado su camino también en reacciones biológicas, aunque este grupo de materiales no ha sido estudiado ampliamente mediante esta técnica. Las enzimas son unas de las moléculas biológicas más importantes. Tiene aplicaciones en distintas industrias, incluyendo alimentación y producción de combustibles, salud, papel y la industria de la limpieza. Al igual que con otros catalizadores, las enzimas aumentan la tasa de reacciones significativamente al disminuir la energía de activación para reacciones bioquímicas¹⁸⁶.

Los cristales líquidos (LC) también se pueden analizar utilizando IGC¹⁸⁷. Uno de los trabajos pioneros en este campo se llevó a cabo en transiciones de fase en cristales líquidos de bajo peso molecular¹⁸⁸. Se determinaron por primera vez los parámetros de interacciones termodinámicas de un cristal líquido con un copolímero líquido¹⁸⁹.

4.3 Consideraciones

La cromatografía de gases inversa como campo de estudio independiente ha demostrado ser beneficioso para muchas industrias. A pesar de una larga historia y varios cientos de publicaciones en los últimos 50 años, todavía está evolucionando y se considera una técnica moderna que es bastante atractiva para los ingenieros químicos, químicos analíticos y científicos de materiales en varios campos. Los resultados obtenidos en gran cantidad de

¹⁸⁴ Zhou J, Yu T, Wu S, Xie Z, Yang Y. Inverse gas chromatography investigation of rubber reinforcement by modified pyrolytic carbon black from scrap tires. *Ind Eng Chem Res* 2010; 49:1691–6.

¹⁸⁵ Brendlé E, Dentzer J, Papirer E. Variation of the surface properties of hematite upon heat treatment evidenced by inverse gas chromatography and temperature programmed desorption techniques: Influence of surface impurities and surface reconstruction. *J Colloid Interface Sci* 1998; 199:63–76.

¹⁸⁶ Marton Z, Chaput L, Pierre G, Graber M. Lipase hydration state in the gas phase: sorption isotherm measurements and inverse gas chromatography. *Biotechnol J* 2010; 5:1216–25.

¹⁸⁷ Benghia, M.; Benalia, M.; Djedid, M. et ál. Thermodynamic study by gas chromatography of a homologous Series of Alkanes Using New Synthesized Liquid Crystals as Stationary Phases. *Moroccan journal of chemistry* Vol: 6 Número: 1 (203-212) (2018).

¹⁸⁸ Price GJ, Shillcock IM. Investigation of mesophase transitions in liquid crystals using inverse gas chromatography. *Can J Chem* 1995; 73:1883–92.

¹⁸⁹ Coskun S, Eran BB, Cankurtaran O, Karaman F. Thermodynamics of the mixture of a liquid crystal and a copolymer of dimethylsiloxane. *J Optoelectron Biomed Mater* 2009; 1:91–102.



experimentos de investigación y en una amplia gama de materiales, han demostrado que se aplica con éxito para caracterizar diferentes propiedades de sólidos y de superficies en diferentes formas y morfologías. Su versatilidad y alta precisión y su simplicidad pueden establecer su posición como parte indispensable de laboratorios analíticos. Aunque esta técnica se ha utilizado con éxito para caracterizar los materiales que pueden actuar como refuerzo y matriz en un material compuesto, la mayoría de los estudios se refieren a sus componentes por separado. Hemos encontrado en la bibliografía algunas referencias a su aplicación directa en dicho campo y al estudio de las propiedades de la interfase, pero en estos casos, el tratamiento de resultados se ha realizado siguiendo los métodos tradicionales.

Como hemos dicho en la introducción, un material compuesto es aquel formado por materiales distintos que presenta mejores propiedades que las de sus componentes por separado. Por tanto, a la hora de estudiarlos se pueden presentar distintas posibilidades, estudiar el refuerzo, la matriz o el material en conjunto. En esta revisión, hemos encontrado distintos tipos de estudios tanto de los componentes por separado como del material en conjunto, siguiendo distintas líneas de trabajo. Como se dijo anteriormente, uno de los efectos más importantes en los materiales compuestos es la interacción, a través de la interfase, entre el refuerzo y la matriz. Para ello se pueden hacer modificaciones superficiales del refuerzo¹⁹⁰ o añadir cargas en la matriz que mejoren las interacciones entre ambas. En la bibliografía hemos encontrado trabajos en los que se aplica la IGC en composites para diferentes fines, por ejemplo en casos de modificaciones superficiales, se comprueba si se han modificado y se verifica el efecto de la modificación mediante ensayos mecánicos^{191,192}. En otros trabajos se utiliza la IGC para evaluar el acabado superficial final del compuesto, para casos en los que este efecto sea importante^{193,194}, y así poder explicar resultados mecánicos mediante los valores de energía

¹⁹⁰ Carbon fibre surface modification using functionalized nanoclay: A hierarchical interphase for fibre-reinforced polymer composites. Zabihi, Omid; Ahmadi, Mojtaba; Li, Quanxiang; et ál. *Composites science and technology*, Vol. 148 (49-58) (2017).

¹⁹¹ On the detection of carbon fibre storage contamination and its effect on the fibre-matrix interface. Li, Quanxiang; Woodhead, Andrea L.; Church, Jeffrey S.; et ál. *Scientific reports*, Vol. 8 N° artículo: 16446 (2018).

¹⁹² Surface treatment of carbon fibres for interfacial property enhancement in composites via surface deposition of water soluble POSS nanowhiskers. Kafi, Abdullah; Li, Quanxiang; haffraix, Thomas; et ál. *Polymer*, Vol. 137 (97-106). (2018).

¹⁹³ Evaluation of boron industrial solid waste in composite materials. Yazici, Demet Topaloglu; Cetinkaya, Hayrullah. *Composite interfaces*, Vol. 25 N° 1, (13-25) (2018).

¹⁹⁴ Characterization of chitosan/montmorillonite bionanocomposites by inverse gas chromatography. Bensalem, S.; Hamdi, B.; Del Confetto, S. et ál. *Colloids and surfaces A- physicochemical and engineering aspects*, Vol. 516 (336-344). (2017).



superficial¹⁹⁵ o para obtener resultados que surtan bases de datos para modelización¹⁹⁶. En todos los casos citados, los trabajos se reducen al estudio superficial de uno o más de los componentes del compuesto por separado¹⁹⁷ y ver cómo afecta esa variación en las propiedades físicas del mismo. Se estudia la superficie mediante IGC y se comprueba cómo afecta esa variación por otros medios.

Hemos encontrado algún caso en los que realmente se estudia la interfase y cómo afectan a esta las modificaciones superficiales, aunque utilizan métodos de cálculo tradicionales y las medidas experimentales se obtienen a partir de medidas de distintas propiedades^{198,199}. En ninguno de los trabajos revisados se han tenido en cuenta las interacciones de Debye, en todos ellos se realizan los cálculos siguiendo los métodos clásicos. Si bien utilizan la serie de los N-alcanos, como hacen los métodos tradicionales, en ninguno de los trabajos se utilizan las series de los N-alcoholes ni los N-alquil bencenos, ni se estiman las interacciones por enlaces por puentes de hidrógeno ni tipo π . Ninguno de los autores utiliza el área real de las sondas para el cálculo de AN y DN y obtienen estos valores en distintas unidades de los de la componente de London. Y finalmente, no hemos encontrado ningún trabajo en el que se simulen las posibles interacciones entre refuerzo y matriz en un material compuesto.

En este trabajo pretendemos cubrir todos estos aspectos, como se puede ver en los objetivos propuestos y explicaremos en sucesivos apartados. Propondremos un método de cálculo que cubra todos los aspectos antes mencionados y utilizaremos las series de los alcoholes y alquil bencenos para estudiar las posibles interacciones por puente de hidrógeno y por enlaces tipo π .

¹⁹⁵ Surface properties and fibre-matrix adhesion of man-made cellulose epoxy composites. Influence on impact properties. Mader, A.; Kondor, A.; Schmid, T. et ál. Composite Science and technology. Vol. 123, (163-170) (2016).

¹⁹⁶ Atomistic modelling of the adsorption of epoxy and amine molecules on the surface of carbon fibres. Attwood, D; Marshall, Pl. 4th International Conference on Interfacial Phenomena in Composite Materials. Eindhoven, Netherlands (1995). Composites part A- Applied science and manufacturing Vol. 27 N° 9 (775-779) (1996).

¹⁹⁷ In-situ modification of cellulose nanofibrils by organosilanes during spray drying. Wang, Lu; Sanders, J. Elliott; Gardner, Douglas G.; et ál. Industrial crops and products Vol. 93, N° especial (129-135) (2016).

¹⁹⁸ Adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites. Kazayawoko, M; Balatinecz, JJ International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, Madison, WI. (1997) fourth international conference on woodfiber-plastic composites. (81-93) (1997).

¹⁹⁹ Evaluating fiber-matrix interaction in polymer-matrix composites by inverse gas chromatography. Pogue, RT; Ye, J; Klosterman, DA; et ál. 5th International Conference on Interfacial Phenomena in Composite Materials. Eger, Hungary (1997). Composites part A- Applied science and manufacturing Vol. 27 Vol. 29 N° 9-10 (1273-1281) (1998).



5 OBJETIVOS

Los objetivos principales de este trabajo son:

- **Proponer un nuevo método indirecto, por Cromatografía de Gases Inversa, para el cálculo de la energía superficial de un sólido con vistas a su aplicación en materiales compuestos.**

Los métodos de cálculo clásicos presentan algunos inconvenientes y creemos que con este método se podrían cubrir algunos de esos huecos. Aunque el uso de IGC no es nuevo para materiales poliméricos ni para fibras, sí que lo es su aplicación para para estudiar la afinidad entre refuerzo y matriz en materiales compuestos.

- **Obtener un mapa superficial en el que se indique la fracción dispersiva de la componente de London, el % de puntos polares en la superficie y los valores de K_a y K_b en las mismas unidades que la componente dispersiva.**

Como indicamos anteriormente uno de los inconvenientes de los diferentes métodos es que cada uno de ellos calcula los valores de K_a y K_b en unidades diferentes entre ellos y diferentes también de las de la componente de London. En este trabajo proponemos un método de cálculo que unifica las unidades y presenta resultados perfectamente comparables y compatibles entre sí.

- **Proponer el uso de las series homólogas de alcoholes (ROH) y alquilbencenos (RBz) como sondas para el cálculo de las capacidades de interacción por puentes de hidrógeno y tipo π respectivamente en los refuerzos sólidos.**

Ambas series, al estar formadas por una parte alquílica y un radical (hidroxilo y fenilo respectivamente) nos hace suponer que cada parte del compuesto actuará según sus características. La parte alquílica tendrá interacciones específicas o de London, mientras el grupo hidroxilo, de carácter polar, es capaz de formar enlaces de VdW de tipo Keesom, con las superficies que interactúe, además de puentes de hidrógeno, mientras que el grupo fenilo, por su carácter aromático y al tener sus electrones deslocalizados, posee una nube electrónica que tenderá a formar enlaces tipo π con la superficie a estudio.



- **Como resultado, obtener un mapa superficial para distintos refuerzos utilizados en materiales compuestos y enfrentarlos con una matriz clásica y estudiar su potencial interacción en la interfase.**

En los materiales compuestos uno de los factores más importantes que indica la calidad de los mismos es la unión entre el refuerzo y la matriz o interfase. Cuanto mejor sea esa unión, mejores propiedades tendrá el material compuesto resultante. Por esto, si se puede predecir la calidad de esta mediante un ensayo simple y barato, se podrá ahorrar tiempo y dinero en el estudio previo a la fabricación de distintos composites. Nosotros proponemos la aplicación de IGC para obtener un mapa superficial de diferentes refuerzos y matrices, lo que, de funcionar, supondría una posible predicción de cómo interaccionarían entre ellos y por tanto cómo de bueno o malo sería el material compuesto resultante.



Antecedentes y fundamento teórico





RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Resultados y discusión



6 DESARROLLO EXPERIMENTAL Y APLICACIÓN DEL MÉTODO DE CÁLCULO

El equipo utilizado para este trabajo es un cromatógrafo Perkin Elmer Autosystem con detector de ionización de llama (FID) ajustado a la más baja atenuación posible. De esta forma, estamos trabajando en el límite inferior de detección del equipo, con lo que podemos inyectar cantidades mínimas de vapor de las sondas patrón y nos aseguramos que la sensibilidad sea la suficiente para detectar la salida de las sondas. La cantidad de muestra inyectada varía entre 0.01 y 5 μl de gas tomado del espacio libre de los recipientes mediante jeringas de gases. Al tomar la muestra de del espacio libre del recipiente damos por supuesto que sólo hay vapor en ese espacio y por tanto, lo que recogemos con la jeringa es sólo vapor de la sonda que vamos a inyectar. Al utilizar cantidades tan pequeñas nos aseguramos de trabajar a dilución infinita y se puede afirmar que se cumple la ley de Henry. Además, se puede afirmar que no hay interacciones soluto-soluto y que únicamente interactúan las sondas y la superficie en estudio, por lo que podemos afirmar que las medidas obtenidas mediante el cromatógrafo serán todas debidas a interacciones soluto-fase estacionaria.

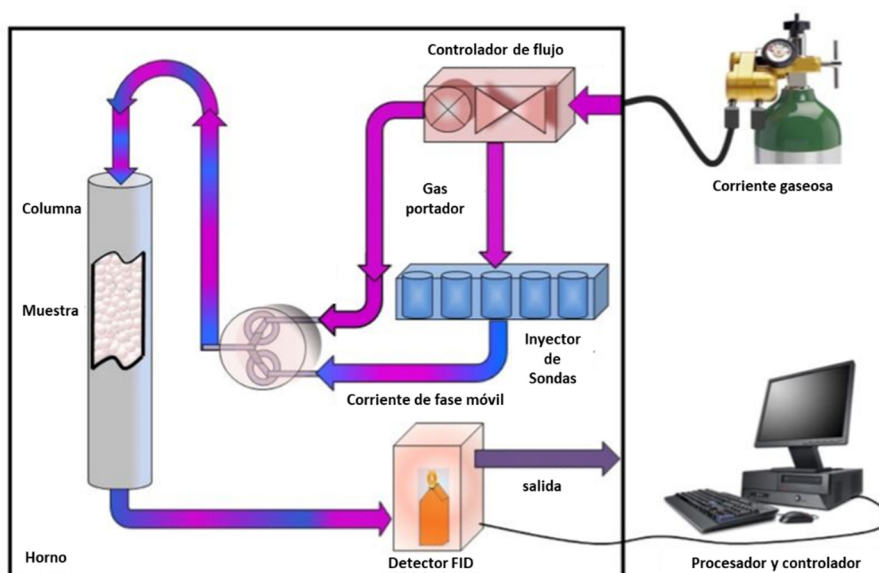


Figura 19. Esquema de un sistema de análisis por IGC.

La corriente de gas portador es Helio de calidad 5.0 al 99.999 % de pureza y el flujo utilizado varía entre 3 y 30 ml/min dependiendo de las dimensiones de la columna en estudio y del nivel de retención de la fase estacionaria, a mayor retención mayor flujo utilizado y viceversa. Los

gases utilizados para el detector son oxígeno y aire ultra puros de calidad 5.0 al 99.999 % de pureza. El flujo de gas portador que circula por la columna se mide a la salida de la misma con un flujómetro de pompa de jabón y se corrige a 25°C y a 760 mm de Hg. Debido al gradiente de presión en su interior, el flujo varía a lo largo de la columna por lo que se introduce un factor de corrección de James-Martin, que se calcula con la siguiente ecuación:

$$j = \frac{3 \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^2 - 1}{2 \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^3 - 1} \quad (25)$$

donde P_0 es la presión atmosférica y P_i es la presión a la entrada de la columna.

El tiempo muerto t_M , es el que necesita el helio para recorrer la columna en su totalidad, es decir, lo que tardaría en salir una muestra que no tuviera ningún tipo de interacción con la superficie estacionaria. Se calcula matemáticamente por extrapolación, mediante aproximaciones sucesivas de los parámetros A, B y C de los tiempos de retención de los distintos miembros de la serie de los n-alcanos para una ecuación exponencial de expresión general:

$$t_R = t_e - t_M = A + \exp(B + Cn) \quad (26)$$

donde t_R es el tiempo de retención, t_e es el tiempo de elución y n es el número de carbonos de la molécula de alcano. El tiempo de elución es el tiempo que tarda la muestra en recorrer la columna después de interaccionar con el sustrato. En la práctica es el tiempo que transcurre entre la inyección de la sonda y el momento en que se registra el pico de salida. El valor de t_M se calcula a partir de la ecuación (26) para $n=0$ y de esta forma obtenemos el tiempo de retención t_R que está directamente relacionado con la energía libre de adsorción.

Para el cálculo utilizamos el volumen reducido, V'_R , que se obtiene aplicando la ecuación (27) donde el flujo es el medido a temperatura ambiente T_a corregido a una temperatura de referencia T_r de 25°C.

$$V'_R = F \left(\frac{T_r}{T_a} \right) (t_R - t_M) \quad (27)$$



6.1 COLUMNAS CROMATOGRÁFICAS

Las columnas cromatográficas se fabrican a partir de tubos de teflón de 1/4" y 1/8" de diámetro de longitud variable que se rellenan con el material objeto de estudio que actuará como fase estacionaria. La longitud dependerá de la reactividad del relleno y el diámetro del estado en que se encuentre el mismo. Si la fase estacionaria es poco reactiva conviene hacer más larga la columna, ya que si se hace demasiado corta se corre el riesgo de que salgan las sondas sin haber tenido tiempo de interactuar con la fase estacionaria.

Rellenamos las columnas con las fibras trenzando ligeramente las mechas para que cojan consistencia y las podamos empujar a lo largo de la misma, de forma que al final la columna quede lo más rellena posible, minimizando al máximo los huecos dentro del conjunto. Calculamos la cantidad de relleno por diferencia de pesadas entre el valor antes y después de rellenar el tubo. En el caso del hilo de cobre, utilizamos hilo cobre. Lo introducimos en la columna de forma que queden los mínimos huecos posibles procediendo de la misma manera que con las fibras. Es importante que el relleno de las columnas quede lo más compacto posible para aumentar la superficie de contacto sonda/fase estacionaria. Si el relleno se encuentra en forma de polvo o microesferas, se va introduciendo poco a poco en la columna y mediante agitación y vibración se va empaquetando dentro de la columna.

La columna de resina fenólica, se ha preparado depositando esta sobre un soporte de bolitas de vidrio. El proceso de deposición comienza lavando las esferas de vidrio con mezcla crómica (disolución de dicromato en ácido sulfúrico concentrado) y manteniéndolas durante 45 minutos en dicha disolución. A continuación, se aclaran con agua y se secan en una estufa de aire forzado a 120°C durante 2 horas para eliminar la humedad. Se disuelve una cantidad de resina en estado beta en un disolvente volátil y se añaden las bolas de vidrio, previamente pesadas, que servirán como soporte para poder estudiar la resina. Se deja evaporar la mezcla bajo agitación para aumentar el contacto de la resina con las bolas de vidrio y evitar que se apelmacen favoreciendo la deposición de la resina sobre las bolas. Una vez evaporado el disolvente introducimos la mezcla en una estufa a vacío durante 24 horas para su curado y secado total, ya que hasta ahora hemos estado trabajando con resina en estado beta y es conveniente que esté totalmente curada antes de introducirla en el cromatógrafo para evitar reacciones posteriores que interfieran con el proceso.

Se calcula el peso de resina depositada por diferencia de pesadas antes y después de la impregnación de las esferas.

Previo al ensayo, es necesario acondicionar las columnas para eliminar posibles restos de disolventes o impurezas que puedan modificar las interacciones sonda/fase estacionara. Para realizar el acondicionamiento hacemos pasar una corriente de gas helio a una temperatura superior a la del ensayo y de esta forma eliminamos todo lo que pueda reaccionar a nuestra temperatura de trabajo. Hay que tener cuidado de no sobrepasar los límites de estabilidad del material de relleno, aunque en nuestro caso y dado el tipo de materiales que utilizamos estamos bastante lejos del rango de temperaturas de estabilidad.

6.2 MATERIALES DE ESTUDIO

- **Polietileno patrón (PE)**

La columna patrón de referencia es polietileno, que está preparada con partículas de tamaño de grano de 1-5 μm de diámetro, suministrado por la empresa CEP-SA-Centro de Investigación. Se utiliza polietileno como patrón porque es uno de los polímeros más estables y es inerte a los reactivos que vamos a utilizar. De esta forma tenemos la referencia de cómo interactúan las sondas en un material inerte. En ausencia completa de oxígeno, el polietileno es estable hasta 290 °C.

- **Fibra de vidrio (FV)**

La columna de vidrio está preparada con haces de fibra de vidrio tipo E, enrollados en forma de mecha. Utilizamos fibra de vidrio porque, además de ser uno de los refuerzos más utilizados en materiales compuestos, presenta una alta resistencia a los disolventes, no se pudre ni se deteriora, ya que es resistente a la mayoría de los ácidos y por tanto no tendremos problemas de degradación cuando hagamos pasar las diferentes sondas a través de la columna, lo que daría lugar a lecturas no repetitivas de las interacciones sonda/columna.

- **Fibra de carbono (D)**

Las columnas de fibra de carbono están preparadas con haces de fibra del tipo AS4 enrollados en forma de mecha de la casa Hércules España (ahora Hexcell Aerospace). Utilizamos este material porque es, junto con la fibra de vidrio, el más habitual en la fabricación de composites y en la industria aeronáutica en particular, además de por su alta resistencia química.

- **Cobre (Cu)**

La columna de cobre metálico está preparada con cobre electrolítico de alta pureza (99,99%). Este material también presenta baja reactividad química.



- **Resina fenólica soportada sobre bolitas de vidrio**

Resina formo-fenólica tipo resol en base acuosa. Suministrada en forma líquida por la casa Bakelite Ibérica, S.A y soportada sobre esferas de vidrio suministradas por Sovietec Ibérica. Estudiamos este material para poder hacer una “simulación” de interacciones refuerzo matriz con nuestro método de cálculo, ya que la resina fenólica también es bastante habitual en la fabricación de materiales compuestos.

- **Resina cianoéster**

Obtenida por extracción de un preimpregnado comercial suministrado por la casa Hexcel, IM7/954-2, de fibra de carbono y matriz cianoéster. Se extrajo con THF en baño de ultrasonidos a temperatura ambiente y se depositó sobre bolas de vidrio que actúan como soporte.

En la tabla 11 se detallan las principales características de las columnas que se han estudiado por IGC.

Tabla 11. Características de las columnas estudiadas.

Columna	Φ col "	Longitud (cm)	relleno (gr)	Material Columna	Condiciones de acondicionamiento
PE	1/8"	58	2,301	Polietileno*	2 días 70°C 5ml/min
BVFE-1	1/8"	100	2,122	Resina FE1 s/BV	1 día de curado 140°C 10ml/min; 3 días a 40°C 3,3 ml/min
CYAN	1/4"	207	47,68	Resina Cianoéster R954-2A sobre/BV	Curado a 177°C 2 horas; 1 noche 70°C 7,4ml/min
D	1/8"	139	4,3388	Fibra de carbono As4-12k sin sizing	Una noche a 100°C y 3 ml/min
Dox	1/8"	139	4,3388	Fibra de carbono As4-12k sin sizing oxidada	Oxidada con corriente de aire 6h a 120° y acondicionada con He una noche a 160°
FV2	1/8"	100	3,9931	Fibra de vidrio sin sizing	Fibra tratada a 600° 3 horas para eliminar el sizing. Se repite 6 días despues.
FV3	1/8"	100	3,7688	Fibra de vidrio con sizing	Una noche a 100°C y 3 ml/min
FVSZ1	1/8"	200		Fibra de vidrio con sizing	Una noche a 100°C y 3 ml/min
Cu2	1/8"	158	13,3	Cobre electrolítico de alta pureza	Tratada con HCl y lavada con agua y acetona. A 120°C y 2,2 ml/min.

6.3 SONDAS PATRÓN

Las sondas utilizadas para el estudio superficial del sustrato son disolventes de calidad HPLC y son:

- **Serie de n-alcanos (del pentano al dodecano).**
- **Serie de n- alcoholes (del metanol al heptanol).**
- **Sondas polares: cloroformo, diclorometano, acetona, acetato de etilo, éter dietílico, tetrahidrofurano, acetonitrilo e isopropanol.**
- **Serie de n- fenoles (del benceno al butil benceno).**



La inyección de las sondas se realiza manualmente con jeringas de gases. Se toma una pequeña cantidad de muestra gaseosa, de 1 a 10 μl y a continuación se inyecta en el cromatógrafo anotando el tiempo de inyección. Posteriormente se medirán los tiempos de salida y por diferencia con los de inyección tendremos los tiempos de retención de cada sonda sobre la superficie a estudio. El número de inyecciones realizadas oscila entre tres y cuatro por patrón.

A continuación, describiremos las distintas sondas empleadas en este estudio.

6.4 SERIES HOMÓLOGAS

Se denomina serie homóloga aquella en la que un compuesto se diferencia del siguiente de la serie únicamente en un grupo CH_2 .

6.4.1 N-ALCANOS

Los alcanos se considera que son muy poco reactivos. En condiciones normales son inertes frente a reactivos como ácidos, bases, agentes oxidantes, reductores...

Las moléculas de alcanos se atraen entre sí por efecto de las de fuerzas dispersivas de Van der Waals (en adelante VdW). Estas fuerzas aumentan con el tamaño de la molécula lo que se traduce en un aumento del punto de ebullición y disminución de la presión de vapor. Los alcanos ramificados tienen una forma más esférica que los alcanos lineales; como resultado, tienen menor área superficial, menores fuerzas de VdW y consecuentemente puntos de ebullición más bajos.

Como el momento dipolar del metano es cero, el momento dipolar del grupo metilo es igual al del cuarto enlace C-H (en el metano) y se halla dirigido a lo largo de este eje. Por tanto, la sustitución del hidrógeno por un grupo metilo es de esperar que no altere el momento dipolar, de esta forma, el momento dipolar de todos los alcanos será cero.



6.4.2 N-ALCOHOLES

Los alcoholes son aquellos compuestos que resultan de sustituir un hidrógeno por un grupo hidroxilo (-OH) en un alcano, uniéndose mediante un enlace covalente.

El grupo hidroxilo tiene carácter polar y es capaz de formar enlaces de VdW de tipo Keesom, así como puentes de hidrogeno con las superficies en estudio.

La molécula de alcohol R-OH al estar compuesta de dos partes, la cadena alquílica y el grupo hidroxilo, tendrá por un lado interacciones específicas, producidas por el grupo -OH y por otro, interacciones no específicas o de London producidas por la cadena alquílica.

6.5 SONDAS ÁCIDO-BASE

Las sondas ácidas que vamos a utilizar son el cloroformo y el cloruro de metileno. Ambos son compuestos covalentes, insolubles en agua.

Las sondas anfóteras utilizadas en nuestro trabajo son acetato de etilo, acetonitrilo y acetona.

Las sondas predominantemente básicas son el éter dietílico y el tetrahidrofurano.

Los valores de AN y DN utilizados para los cálculos se encuentran en la bibliografía^{33,34} normalizados de acuerdo con la propuesta de Mukhopadhyay³⁵ y expresados en kcal/mol son los que se muestran en la siguiente tabla, No hay valores bibliográficos de DN para el ButOH, por lo que las últimas columnas no se pueden rellenar.

Tabla 12.- Valores de AN, AN* y DN de varios patrones polares según bibliografía.

Patrón	AN kcal/mol	AN* kcal/mol	DN kcal/mol	DN/AN	DN/AN*
CHCl ₃	9.2	5.4	0	0.00	0.00
CH ₃ COCH ₃	5.0	2.5	17.0	3.40	6.78
CH ₃ COOEt	3.7	1.5	17.1	4.60	11.20
Et ₂ O	1.6	1.4	19.2	12.31	13.61
THF	3.2	0.5	20.0	6.25	36.55
CH ₃ CN	7.7	4.7	14.1	1.83	3.00
CH ₂ Cl ₂	8.2	3.9	0.0	0.00	0.00
CH ₃ CHOHCH ₃	13.4	9.01	29.0	2.16	3.20
MeOH	16.6	12.0	19.0	1.14	1.58
EtOH	15.2	10.3	20.0	1.32	1.93
ButOH	14.7	9.1	--	--	--
H ₂ O	21.9	15.1	18.0	0.82	1.19

Donde AN son los valores derivados de las mediciones de Gutmann³³ y AN* son los valores derivados de las correcciones de Riddle-Fowkes³⁴.

Cálculo de AN y DN, unificación en unidades de adsorción cromatográfica.

En este trabajo recalculamos los valores de AN y DN a partir de las energías de adsorción de las sondas polares sobre el polietileno, cuya superficie es apolar y la utilizamos como patrón, considerando las interacciones de Debye, que se producen en ella y que dependen de la polaridad de las sondas patrón. Partimos de la relación DN/AN bibliográfica de los distintos patrones, ya que los AN y DN mostrados en la tabla anterior se presentan en la misma escala. Las unidades en las que se expresan las energías de adsorción cromatográfica de las distintas sondas según las diferentes teorías pueden ser varias:

- **Energía por unidad de área**, como mJ/m^2 , este método estima el área de adsorción del patrón. Para este caso se utilizan las áreas de las moléculas calculadas con los radios atómicos según Gutiérrez y col⁶³ asumiendo un valor de 6 \AA^2 para el área del grupo metileno.



- **Energía por mol**, como **kJ** ó **kcal/mol**. Con este método se debe indicar el mol de qué molécula es el que se utiliza como referencia para hacer los cálculos.
- **Índice de CH₂ (I_s)**, es la energía de adsorción expresada en número de grupos metileno. La forma de calcularlo es dividir la energía de interacción en kJ/mol para cada patrón en la superficie en estudio, entre la energía de interacción de un grupo CH₂, también en kJ/mol, que se obtiene al representar la recta de adsorción de los n-alcenos en dicha superficie. **Esta unidad de energía es específica de cada columna y temperatura.**

Hay que destacar que la representación de las energías de adsorción de las sondas patrón sobre PE dependen de sus respectivos AN y DN:

- *Si representamos la adsorción W_a/AN frente a DN/AN de las sondas sobre la columna de PE se obtiene una recta. Ya que el PE es totalmente apolar, esto no puede ser debido a interacciones Keesom, por lo tanto, tiene que ser producido por interacciones de Debye. Esto ocurre tanto para los valores de AN-DN de Riddle-Fowkes como los Gutmann.*
- *Partiendo de esta premisa se pueden representar las rectas de Debye sobre PE y a partir de éstas, obtenemos una ecuación para las energías de Debye con la que podemos calcular AN+DN de cada sonda patrón como se verá más adelante (Ec.32).*
- *Con estos valores de AN+DN y los de DN/AN de la bibliografía, se pueden recalcular los valores de AN y DN para cada sonda en unidades de adsorción cromatográfica en índices de CH₂ en PE (I_{PE}).*

Refiriendo estos valores obtenidos a la unidad de área del grupo metileno, es decir 6 Å², obtenemos los valores de AN y DN en las mismas unidades de adsorción por unidad de área. Dichos valores de AN y DN para las distintas sondas obtenidos según este proceso se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 13.- Valores de AN y DN en unidades de adsorción cromatográfica por unidad de área sobre el patrón PE.

SONDAS	AN I _{PE} /6 Å ²	AN* I _{PE} /6 Å ²	DN I _{PE} /6 Å ²	DN* I _{PE} /6 Å ²
CHCl ₃	0,3782	0,2474	1,5771	1,7079
CH ₃ COCH ₃	0,2943	0,1667	1,1205	1,2481
CH ₃ COOEt	0,138	0,0607	0,7316	0,8089
Et ₂ O	0,0567	0,0583	0,2601	0,2585
THF	0,1514	0,0271	0,8488	0,9731
CH ₃ CN	0,7446	0,5259	2,5761	2,7948
CH ₂ Cl ₂	0,4502	0,2396	1,8212	2,0319
CH ₃ CHOHCH ₃	0,5217	0,6115	0,4767	0,3869
MeOH	1,5687	1,8508	1,7396	1,4574
EtOH	0,8474	1,0164	0,7486	0,5796
PrOH	0,602	0,6773	0,5192	0,4439
ButOH	0,47	0,5089	0,3979	0,359
PentOH	0,3896	0,4097	0,3339	0,3139
HexOH	0,3334	0,3445	0,2893	0,2782
HeptOH	0,291	0,2983	0,2535	0,2461
-OH	3,8425	3,9437	3,2855	3,1842

Donde AN y DN son los valores propuestos por la teoría de Gutmann⁶⁰ y AN* y DN*, son los valores derivados de las correcciones de Riddle-Fowkes⁶¹. Si se comparan los resultados obtenidos con ambos métodos, se pueden ver los valores en rojo, que son prácticamente coincidentes utilizando ambas teorías. La serie de los alcoholes, según va aumentando el número de carbonos, se van aproximando más los valores entre sí, mientras que las sondas ácido base presentan un comportamiento más errático.

Estos valores no dependen prácticamente de la temperatura, puesto que hemos comprobado experimentalmente que los I_{PE} de las sondas polares no varían apenas para nuestras de temperaturas de trabajo, como se ve en la figura 20. Se puede ver que en el caso de los alcoholes (color negro) las rectas son prácticamente horizontales, lo que indica que la

variación con la temperatura es casi inexistente. En el caso de las sondas ácido base (color rojo) aunque la variación es pequeña, existe una cierta tendencia a aumentar la pendiente con la temperatura. Creemos que esto es debido a que la alta volatilidad de estas sondas hace que su capacidad de adsorción aumente con la temperatura.

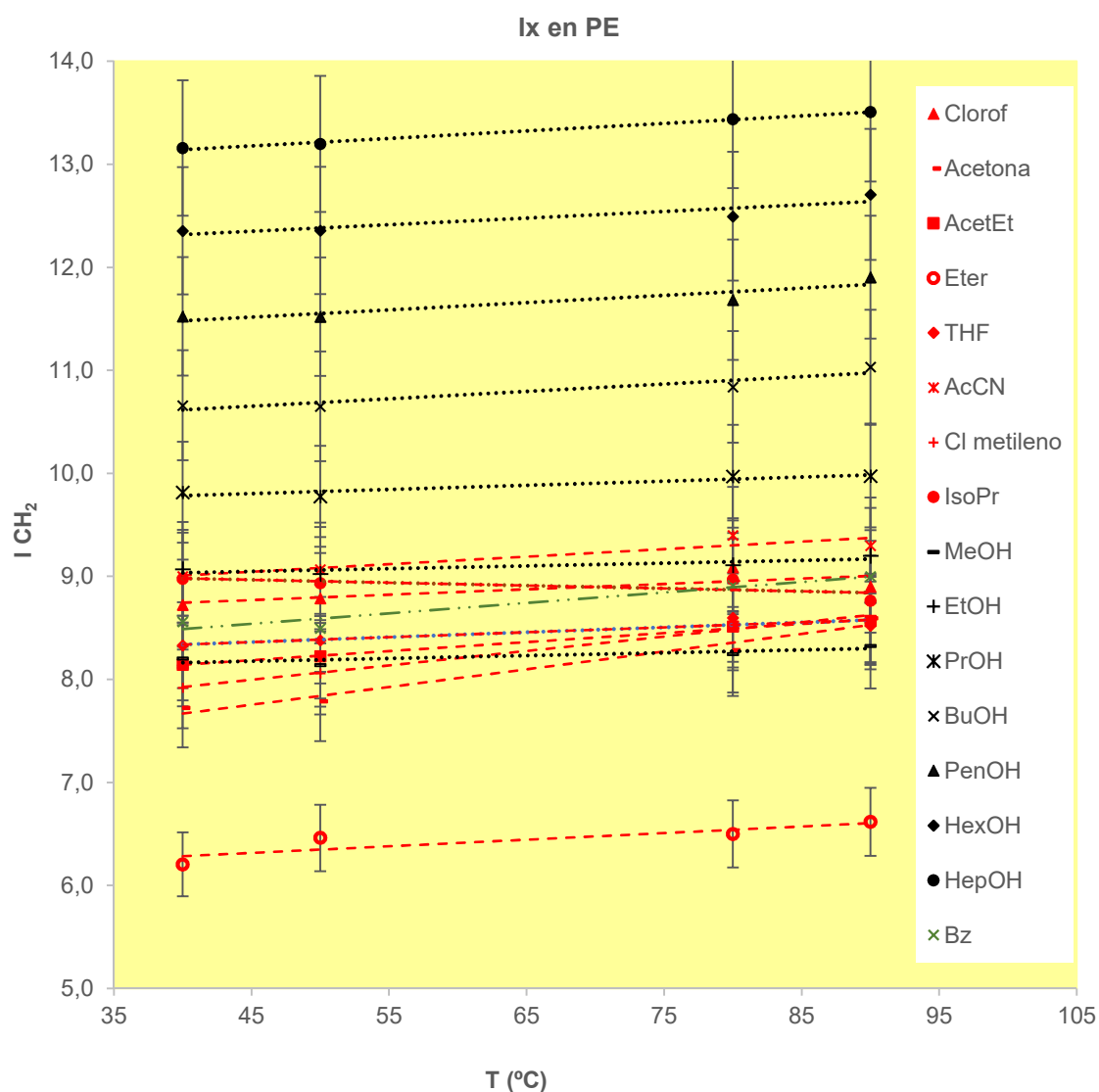


Fig. 20. Variación de I_{CH_2} de las sondas polares con la temperatura en PE.

Superficie de contacto

Los valores de bibliográficos de AN y DN, no tienen en cuenta las dimensiones moleculares de las sondas. En IGC, lo que nos da la información sobre la superficie a estudio es la energía de adsorción entre las moléculas de las sondas y la propia superficie estudiada.



Los valores de la componente de London en todas teorías de las que estamos hablando, asumen un valor de 6 \AA^2 para el **área de contacto** del grupo metileno en los alcanos.

Nuestra propuesta unifica las unidades ácido-base de cada superficie con los valores de su componente de London, mientras que en el resto de métodos no todos los términos están en las mismas unidades. De esta forma, al estar todos en las mismas dimensiones, dichos valores se pueden comparar entre sí.

Para ello debemos calcular las *superficies de contacto*, en la adsorción soluto-superficie sólida, de cada molécula utilizada como sonda. Para ello aproximamos la forma del átomo a una esfera y utilizando los valores bibliográficos²⁰⁰ de los radios atómicos calculamos el volumen de cada molécula, considerando aditivos los volúmenes de los átomos que la componen.

Consideramos como área de contacto en la adsorción la proyección de la sombra para las distintas esferas que constituyen la molécula y consideramos el área de adsorción de la molécula como la suma de las áreas de los átomos que forman parte de ella. Normalizando los valores obtenidos al valor de 6 \AA^2 del grupo metileno calculamos las áreas de adsorción para las distintas sondas que aparecen representadas en la siguiente tabla:

²⁰⁰ D. R. Lide, *Handbook de Chemistry and Physics*, 82nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, P. 9-17 (2001-2002).

Tabla 14.- Áreas de adsorción de las distintas moléculas patrón y normalización de las mismas tomando como referencia los 6 Å² del grupo metileno.

Componente	área de adsorción calculada Å ²	área adsorción/área CH ₂	área normalizada Å ²	área de fracción alquílica Å ²	área de fracción polar Å ²
CH ₂	2,52	1,000	6,00	6,00	0
CH ₃	2,85	1,133	6,80	6,80	0
CH ₄	3,19	1,266	7,59	7,59	0
CH ₃ CH ₃	5,71	2,266	13,59	13,59	0
CH ₃ CH ₂ CH ₃	8,23	3,266	19,59	19,59	0
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	10,75	4,266	25,59	25,59	0
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	13,27	5,266	31,59	31,59	0
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	15,79	6,266	37,59	37,59	0
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	18,31	7,266	43,59	43,59	0
CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	20,83	8,266	49,59	49,59	0
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	23,35	9,266	55,59	55,59	0
CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	25,87	10,266	61,59	61,59	0
CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	28,39	11,266	67,59	67,59	0
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	30,91	12,266	73,59	73,59	0
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃	40,99	16,266	97,59	97,59	0
CHCl ₃	11,50	4,561	27,37	5,20	22,17
CH ₃ COCH ₃	8,26	3,279	19,67	13,59	6,08
CH ₃ COOEt	12,17	4,827	28,96	19,59	9,37
Et ₂ O	12,13	4,814	28,89	25,59	3,30
THF	11,46	4,549	27,29	24,00	3,29
CH ₃ CN	5,34	2,120	12,72	6,80	5,92
CH ₂ Cl ₂	8,73	3,463	20,78	6,00	14,78
CH ₃ CHOHCH ₃	9,28	3,681	22,09	18,80	3,29
MeOH	4,57	1,814	10,89	6,80	4,09
EtOH	7,09	2,814	16,89	12,80	4,09
PrOH	9,61	3,814	22,89	18,80	4,09
ButOH	12,13	4,814	28,89	24,80	4,09
PentOH	14,65	5,814	34,89	30,80	4,09
HexOH	17,17	6,814	40,89	36,80	4,09
HeptOH	19,69	7,814	46,89	42,80	4,09
C ₆ H ₆ (Ph)	11,23	4,456	26,74	26,74	0
CH ₃ Ph	13,75	5,456	32,74	32,74	0
Et Ph	16,61	6,589	39,54	39,54	0
Pr Ph	19,46	7,722	46,33	46,33	0
Bu Ph	22,32	8,855	53,13	53,13	0
-OH	1,72	0,681	4,09	0,00	4,09

donde las últimas columnas representan el área que corresponde a la fracción alquílica (no polar) y específica (polar) de cada molécula patrón. Se observa que, como es lógico, para los

alcanos y los alquil bencenos, la totalidad de la superficie es apolar, ya que no presentan componentes polares en sus moléculas. La serie de los alcoholes presenta una parte polar constante, ya que la única parte polar de la molécula es el radical $-OH$ y la parte apolar aumenta al aumentar la cadena alquílica, ya que al tener más grupos $-CH_2$ tendrá más superficie apolar.

Los valores obtenidos los comparamos con los calculados por los distintos autores y métodos, incluidos Dorris y Gray²⁰¹ que utilizan la relación $1,33 \cdot (M/N \cdot \rho)^{2/3}$ (donde M representa el peso molecular, N el Número de Avogadro y ρ la densidad de cada molécula patrón). Este estudio se muestra en la figura 21. Del gráfico se deduce que los valores obtenidos con nuestro método, son similares a los utilizados por Donnet y a su vez proporcionales a los dados por Shultz, con una pendiente similar, aunque difieren en su valor.

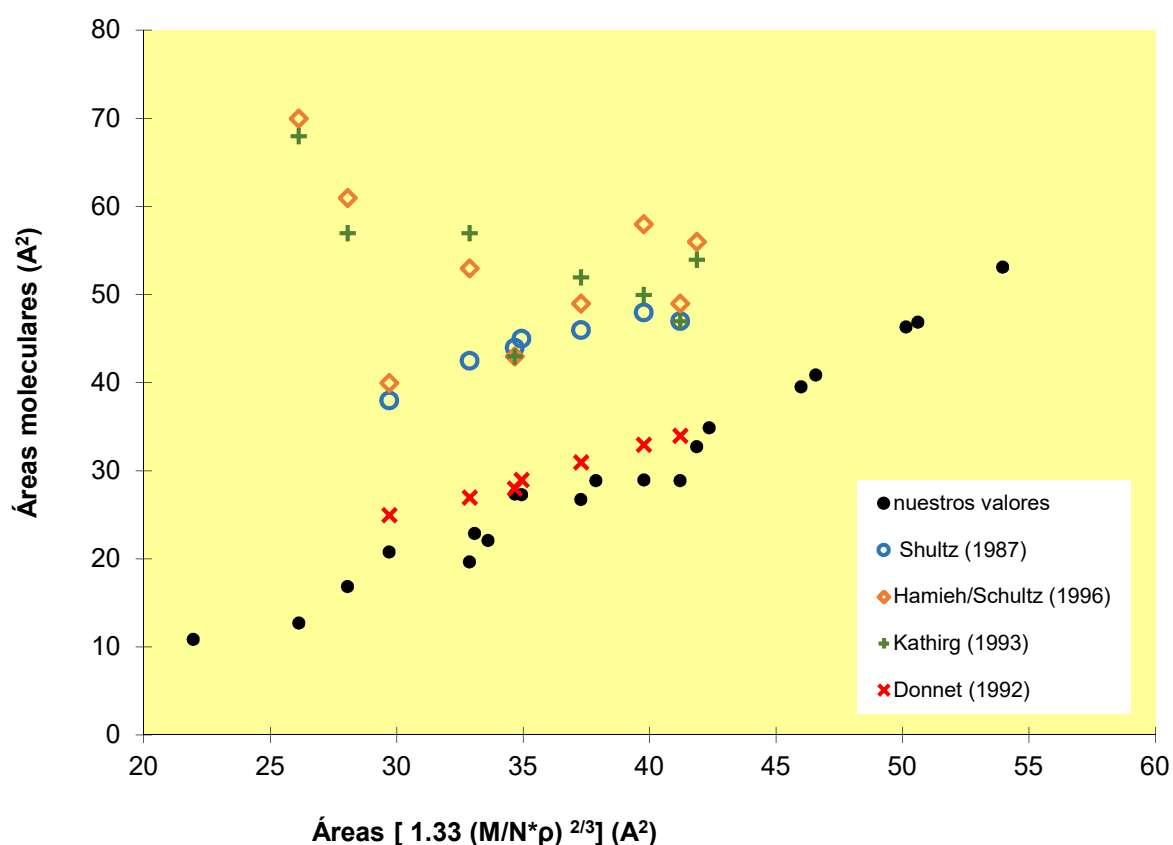


Figura 21.- Comparación de métodos de cálculo de áreas.

²⁰¹ G. M. Dorris and D. G. Gray. *J. Colloid Interface Sci.* **71**, p. 93, (1979).



En la figura 21 se puede observar que nuestros valores (circulo negro relleno) presentan una alineación bastante apreciable, mientras en el resto de valores, excepción hecha de Donnet (aspa roja) y Shultz (circulo azul hueco) se observa un comportamiento bastante errático y no siguen ningún orden aparente. Nuestros valores son similares a los de Donnet, tanto en la forma como en el orden de magnitud, mientras que si los comparamos con los valores de Shultz también presentan una alineación similar, aunque los valores son proporcionales. Por otra parte, los resultados de Hamieh/Shultz (rombo naranja) y Kathirg (cruz verde) presentan pendientes de signo contrario a la nuestra y en el primer caso, incluso, presenta más de una pendiente. También se puede observar que la pendiente de nuestros datos es muy próxima a 45° , lo que indica que nuestros valores y los calculados según la expresión $1,33 \cdot (M/N \cdot \rho)^{2/3}$ son muy similares, lo que sería un indicativo de que el método de cálculo se acerca mucho a los valores obtenidos mediante ese método. Otra cosa interesante es que nosotros utilizamos más sondas patrón que el resto de autores y todas ellas presentan una alineación significativa lo que puede ser un indicador de la bondad de nuestro modelo de cálculo frente al resto de los autores.

6.6 MÉTODO DE CÁLCULO

6.6.1 CONSIDERACIÓN DE LAS INTERACCIONES DE DEBYE

Como se indica en el fundamento teórico, las interacciones de Van der Waals pueden ser de tres tipos principalmente¹⁵: interacciones Keesom (dipolo-dipolo), interacciones de Debye (dipolo-dipolo inducido) e interacciones de London (dipolo inducido-dipolo inducido).

Hasta ahora las interacciones de Debye entre las sondas y la fase estacionaria no se tenían en cuenta o se consideraban despreciables en los trabajos de IGC publicados. Con nuestro método de cálculo proponemos tenerlas en cuenta y la forma de calcularlas.⁶³

Si diferenciamos los distintos centros activos de una superficie S en centros dadores y aceptores de electrones podemos descomponer la energía superficial del siguiente modo:

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^{sp} \quad (28)$$

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^A + \gamma_S^B$$



donde γ_s^d , o componente de energía libre de London, es la suma de la energía libre de los sitios activos no polares, con interacciones dispersivas y γ_s^{sp} o componente específica de la energía libre, es la suma de la energía libre superficial de todos los otros sitios polares, con diferente carácter e intensidad. De forma que se descompone γ^{sp} en γ^A y γ^B que representan la energía libre superficial debida a los centros activos ácidos y básicos o aceptores y dadores de electrones de la superficie.

Las sondas, en la mayoría de los casos, tienen capacidad de interaccionar de ambas formas, presentan una parte apolar (R) y otra parte que representa los centros activos polares (X). Las series homólogas se representan de forma general como **RX**, donde X puede ser -H, en el caso de los alcanos, -OH para los alcoholes y -Ph en los aromáticos que representa al radical fenilo.

La utilización de series homólogas como patrones proporciona las siguientes ventajas:

- Cualquier serie homóloga inyectada en una columna de cromatografía de gases si se representa W_a frente al nº de carbonos (o de CH_2) de cada sonda de la serie, da como resultado una recta.
- Para los alcanos, la ordenada en el origen de esa recta tiende a cero y la pendiente es el valor de la interacción del grupo CH_2 en esa columna.
- En la serie homóloga de los alcoholes y alquilbencenos, la ordenada en el origen viene a representar la adsorción debida al grupo hidroxilo, -OH, y fenilo, -Ph, respectivamente.

En la figura 22 se muestran las rectas de las energías de adsorción de las tres series homólogas utilizadas frente al número de CH_2 en RX, sobre una columna estudiada.

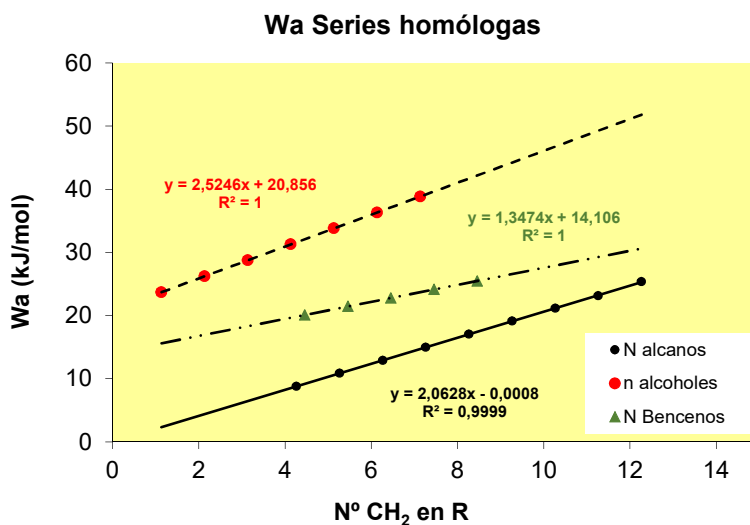


Figura 22. Representación de W_a (en kJ/mol) frente a n° de CH_2 en RX, para las series homólogas RH, ROH y RPh sobre una columna de fibra de carbono.

Por lo que el trabajo o energía de adsorción de cada patrón (RX) con una superficie heterogénea S será el sumatorio de los siguientes términos:

$$W_{aTOTAL} (RX \rightleftharpoons S) = W_{aLondon} (R \rightleftharpoons \gamma_S^d) + W_{aDebye} (R \rightleftharpoons \gamma_S^{AyB}) + W_{aDebye} (X \rightleftharpoons \gamma_S^d) + W_{aKeesom} (X \rightleftharpoons \gamma_S^{AyB}) \quad (29)$$

donde $W_{aLondon} (R \approx \gamma_S^d)$ representa el trabajo de interacción de la parte apolar del patrón con los centros no específicos de la superficie S, $W_{aKeesom} (X \rightleftharpoons \gamma_S^{AyB})$ representa la interacción ácido-base entre la molécula patrón y los centros activos de la superficie S y los otros dos términos, $W_{aDebye} (R \rightleftharpoons \gamma_S^{AyB}) + W_{aDebye} (X \rightleftharpoons \gamma_S^d)$, tienen en cuenta las interacciones de Debye (dipolo-dipolo inducido) entre los patrones y la superficie S.

○ Serie homóloga de los alcanos (RH).

Cuando se inyecta una serie de alcanos en una columna cromatográfica, si representamos W_a frente al número de CH_2 de los miembros de la serie, se obtiene una recta cuya pendiente indica la energía de adsorción de un grupo metileno en la superficie a estudio (W_{aCH_2}). Si la superficie sólida es totalmente apolar, como es el caso del polietileno, la energía de adsorción de los alcanos será únicamente de tipo London.



Sobre superficies heterogéneas, dicha energía incluye también las interacciones de tipo Debye (dipolo-dipolo inducido). Por tanto, la expresión general es

$$W_{aCH_2RH} = W_{aCH_2London} + W_{aCH_2Debye} \quad (30)$$

donde, de acuerdo con la expresión de Fowkes,²⁰² ec. 18

$$W_{aCH_2London} = 2(\gamma_S^d \gamma_{CH_2}^d)^{1/2} \quad (31)$$

Y según la propuesta Gutiérrez⁶³

$$W_{aCH_2Debye} = \gamma_{CH_2}^d (Ka_S + Kb_S) \quad (32)$$

De igual modo, cuando se inyectan moléculas polares en una fase estacionaria de polietileno (PE) se producirán interacciones de Debye de los grupos polares de los patrones con la superficie apolar del PE.

○ Serie homóloga de los alcoholes (ROH).

Utilizamos la serie homóloga de los alcoholes como patrones ya que son moléculas heterogéneas en las que la cadena es de naturaleza alquílica (R-) y el grupo hidroxilo es un dipolo permanente de carácter anfótero. Cada alcohol tendrá una mezcla de energías de interacción de (-R) por un lado y del radical (-OH) por otro.

Nosotros consideramos este trabajo de adsorción W_{aROH} como el resultado de la suma de ambas componentes

$$W_{aROH} = W_{aR} + W_{aOH} \quad (33)$$

La parte alquílica se comportará como la cadena de alcanos y cuando representamos la energía de adsorción de ROH frente al número de grupos CH_2 obtenemos una recta cuya pendiente es W_{aCH_2ROH} y

²⁰² F.M. Fowkes, *Ing. Eng. Chem*, 56, 40 (1964).

$$W_{aR} = n^*(W_{aCH_2enROH}) \quad (34)$$

donde n es el número de grupos CH₂ en la parte alquílica.

Las ecuaciones 33 y 34 nos permiten calcular W_{aOH} de los miembros de la serie ROH.

Serie de los alcoholes sobre polietileno (PE): descomposición de energías.

En la figura 23 se muestra los trabajos de adhesión W_{aROH}, W_{aR} y W_{aOH} de los distintos miembros de la serie ROH, sobre una columna patrón de PE.

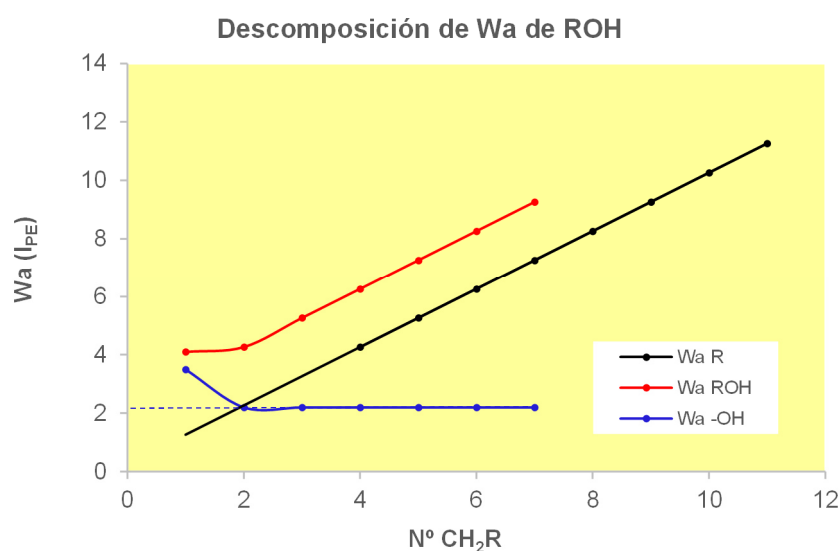


Figura 23. Descomposición de la energía libre de adsorción de la serie ROH sobre PE en índices de PE.

El grupo OH es un dipolo puro y no tiene posibilidad de producir interacciones tipo London por lo que su trabajo de adsorción puede ser expresado en dos términos

$$W_{aOH} = W_{aOHDebye} + W_{aOHKeesom} \quad (35)$$

el primer término incluye la interacción de Debye del dipolo OH con la componente dispersiva de la superficie sólida de acuerdo con la expresión de Gutierrez⁶³

$$W_{aOH,Debye} = \gamma_S^d (AN_{OH} + DN_{OH}) \quad (36)$$

y el segundo término incluye la interacción ácido-base del grupo –OH con los centros ácidos y básicos en la superficie del sólido. Aceptando las ecuaciones más simples utilizadas en la literatura⁷⁰.

$$W_{aOH,Keesom} = K_{aS} * DN_{OH} + K_{bS} * AN_{OH} \quad (37)$$

Este término será cero cuando interaccionan los alcoholes con PE y por tanto, podremos calcular (AN+DN) del grupo hidroxilo.

Cálculo de AN y DN de cada término de la serie ROH

En la bibliografía sólo se encuentran datos de AN y DN para metanol, etanol y n-butanol (tabla 15), donde AN son los proporcionados por Gutmann y AN* los corregidos por Riddle-Fowkes. En el caso del butanol, solamente hemos encontrado en la bibliografía valores de AN y AN*, por tanto, al no tener valores de DN, las tres últimas columnas permanecen en blanco.

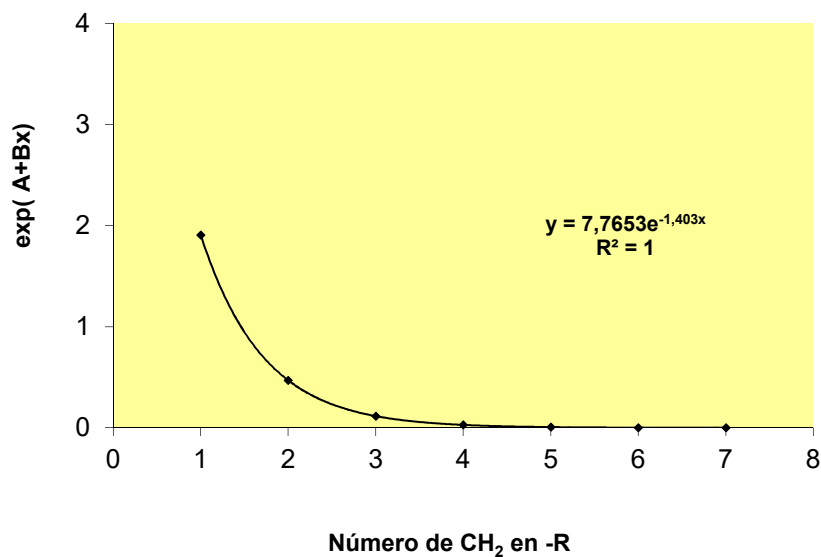
Tabla 15.- Valores bibliográficos de AN y DN para MeOH, EtOH y ButOH.

Patrón	AN kcal/mol	AN* kcal/mol	DN kcal/mol	DN/AN	DN/AN*
MeOH	16.6	12.0	19.0	1.14	1.58
EtOH	15.2	10.3	20.0	1.32	1.93
ButOH	14.7	9.1	-	-	-

El carácter ácido de estos tres alcoholes es debido al dipolo –OH, que es máximo en el metanol por el efecto inductivo de la cadena alquílica y su influencia sobre el carbono terminal, y va tendiendo exponencialmente a un valor constante a medida que aumenta el número de CH₂ en la cadena alquílica. Esto permite mediante un ajuste matemático a una curva exponencial ($y=e^{(A+Bx)}$), calcular los valores de AN o AN* de todos los términos de la serie.

Ajuste de ANs

24.a.



Ajuste de AN*s

24.b.

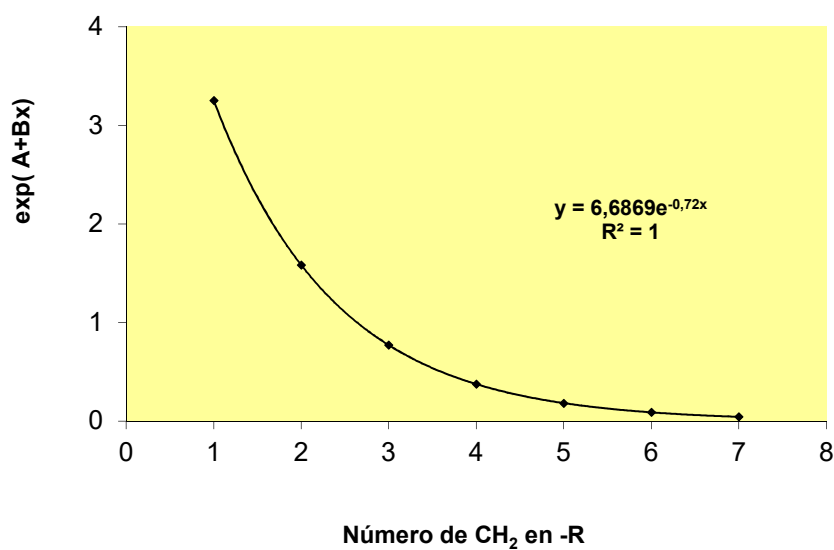


Figura 24.- Ajuste exponencial de AN y AN* utilizados en la bibliografía.

Los valores así calculados son los que se muestran en rojo en la tabla 16:

Tabla 16.- Valores calculados de AN, AN*, DN y DN* de los alcoholes.

Patrón	AN kcal/mol	AN* kcal/mol	DN kcal/mol	DN* kcal/mol
MeOH	16,6	12	19	19
EtOH	15,2	10,3	20	20
PrOH	14,7	9,5	-	-
ButOH	14,7	9,1	-	-
PentOH	14,7	8,9	-	-
HexOH	14,7	8,8	-	-
HeptOH	14,7	8,8	-	-
-OH	14,7	8,8	-	-

Donde el valor de AN para el grupo OH es al que tiende la serie cuando el efecto inductivo de la cadena disminuye. La adsorción total de cada alcohol se debe a la suma de la adsorción de la cadena apolar más la adsorción del dipolo –OH.

Al no haber valores bibliográficos de DN a partir del propanol, no podemos hacer los cálculos necesarios para rellenar las dos últimas columnas., por esto permanecen en blanco.

○ **Patrones polares**

De acuerdo con la propuesta de Gutiérrez⁶³ recalculamos los valores de AN y DN de los patrones polares a través de sus índices en polietileno (I_{PE}), tomando las relaciones DN/AN de la bibliografía.

La adsorción de los patrones polares con el PE está dominada principalmente por interacciones de Debye, que se hacen patentes al representar W_a/AN frente a DN/AN de la bibliografía.

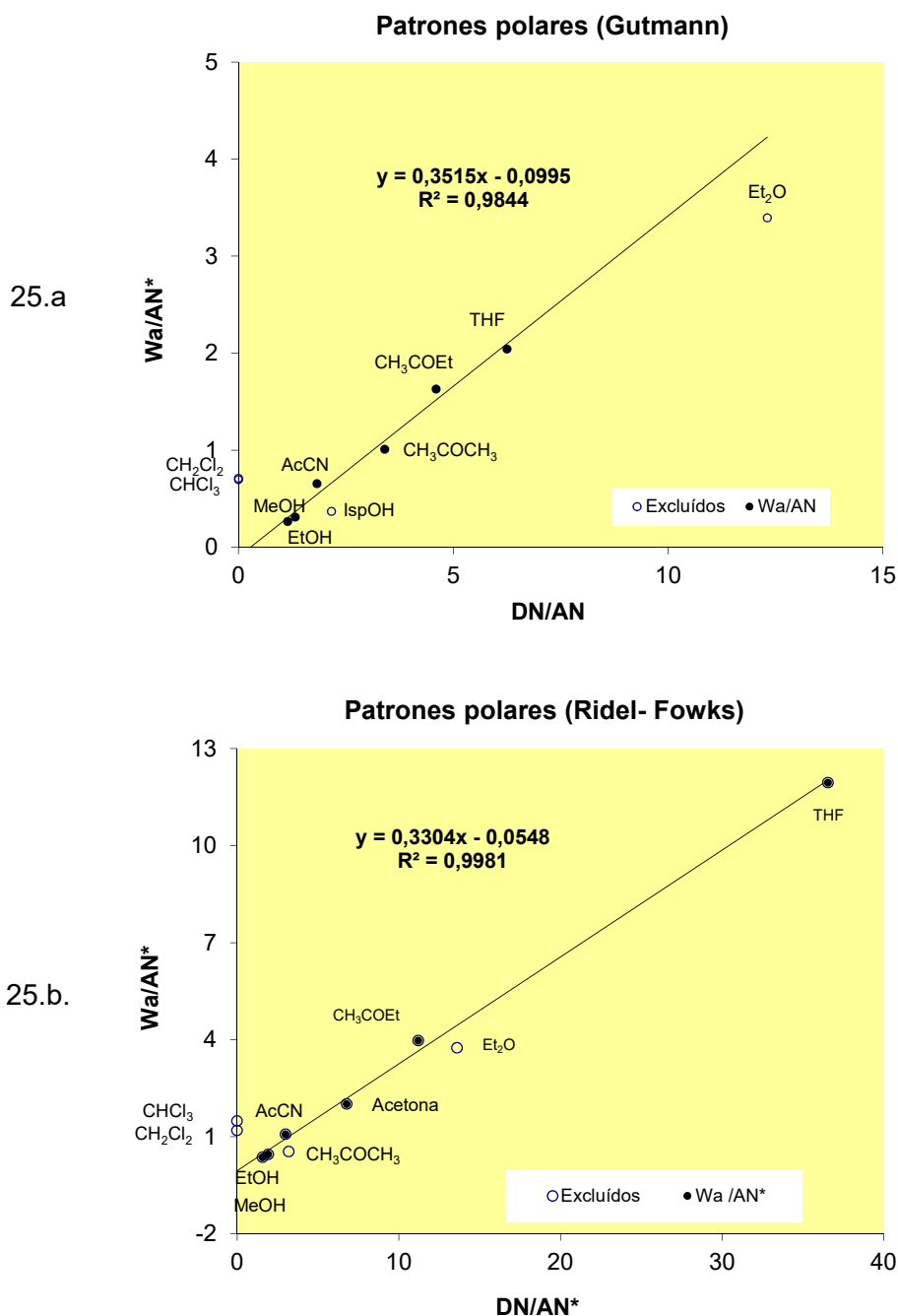


Figura 25. Interacciones de Debye de los patrones polares sobre PE, escalas de Gutmann y Riddle-Fowkes.

La ecuación de la recta de Debye se obtiene de los valores de adsorción de los patrones polares: acetona, acetato de etilo, tetrahidrofurano, acetonitrilo, metanol y etanol. Esta ecuación permite ajustar los valores de DN/AN de los patrones excluidos y también permite



interpolan los valores de DN/AN de aquellos patrones de los que conocemos su AN, pero no su DN, como ocurre con los miembros de la serie de los alcoholes y con el dipolo –OH.

Estas rectas de Debye se reconstruyen en unidades de energía por unidad de área ($I_{PE}/6\text{\AA}^2$) teniendo en consideración y restando del total de la adsorción, la cuota correspondiente a la parte apolar de la molécula.

Patrones polares (RX) sobre polietileno (PE): interacciones de Debye.

La ecuación general de la adsorción de una sustancia polar sobre una superficie S (Ec.29) en el caso del polietileno pasa a ser (Ec.38):

$$W_{aTOTAL} (RX \Leftrightarrow S) = W_{aLondon} (R \Leftrightarrow \gamma_S^d) + W_{aDebye} (R \Leftrightarrow \gamma_S^{AyB}) + W_{aDebye} (X \Leftrightarrow \gamma_S^d) + W_{aKeesom} (X \Leftrightarrow \gamma_S^{AyB}) \quad (29)$$

$$W_{aTOTAL}(RX \Leftrightarrow PE) = W_{aLondon}(R \Leftrightarrow \gamma_{PE}^d) + W_{aDebye}(X \Leftrightarrow \gamma_{PE}^d) \quad (38)$$

donde el primer término es la interacción de London de la parte apolar del patrón con el PE y el segundo representa la interacción de Debye de la parte polar. Desarrollando las expresiones de Fowkes³⁵ y Gutiérrez y col.³⁶ respectivamente resulta,

$$W_{aTOTAL}(RX \Leftrightarrow PE) = 2(\gamma_R^d \gamma_{PE}^d)^{1/2} + \gamma_{PE}^d (AN_X + DN_X) \quad (39)$$

conocido el valor de γ_R^d , calculamos ($AN_X + DN_X$) de cada patrón en unidades de $I_{PE}/6\text{\AA}^2$. Se calcula γ_R^d asumiendo que la parte alquílica de los patrones (R) se comporta como el alcano equivalente y γ_{PE}^d se mide inyectando la serie de los alcanos (RH) sobre PE.

Una vez calculados los valores de DN/AN de todos los patrones por interpolación en la recta de Debye y la suma de (AN + DN) de cada uno, se obtienen los ANs y DNs en PE utilizados en esta tesis (tabla 13).



6.6.2 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE REFUERZOS PARA MATERIALES COMPUESTOS

Para poder comparar entre si resultados de componentes de energía superficial, lo primero que necesitamos es que todas las unidades sean equivalentes. De este modo podremos conocer las distintas proporciones de cada tipo de interacción en la superficie de los refuerzos a estudio.

Al inyectar los patrones en la columna obtenemos un valor de energía de interacción en kJ/mol de cada patrón con la columna, que se obtiene a partir del logaritmo del volumen de retención.

Este valor se puede expresar en índice de CH₂ (I_S) dividiendo estas magnitudes por W_{aCH₂} en kJ/mol, valor que se obtiene de la pendiente de la recta de los alcanos en la columna. Este índice es una medida de energía de adsorción característica de cada columna en estudio.

Para convertir los valores de I_S en energías por unidad de superficie, es necesario dividirlos por la superficie de interacción de cada molécula patrón, con lo que se obtienen unos datos de adsorción en unidades de I_S/6Å².

Los valores de AN y DN (tabla 11), están calculados para el polietileno, por lo que tenemos que pasarlo a I_S/6Å² para cada columna, y de esta manera tener todos los términos de energía (ecuación 29) en las mismas unidades.

$$W_a(I_S) = W_a(I_{PE}) \left(\frac{W_{aCH_2 \text{ en PE}} \text{ en kJ/mol}}{W_{aCH_2 \text{ en S}} \text{ en kJ/mol}} \right) \quad (40)$$

Esta ecuación es aplicable a las distintas componentes de la energía superficial, por tanto, también a los valores de AN y DN que se han calculado sobre el PE.

Determinación de γ_s^d , K_{aS} y K_{bS} en mJ/m²

El cálculo de las componentes apolar, ácida y básica de una superficie S, se hace planteando la ecuación 29 para cada patrón: alcanos, alcoholes y polares.

$$W_{aTOTAL} (RX \approx S) = W_{aLondon} (R \approx \gamma_S^d) + W_{aDebye} (R \approx \gamma_S^{AyB}) + W_{aDebye} (X \approx \gamma_S^d) + W_{aKeesom} (X \approx \gamma_S^{AyB}) \quad (29)$$



donde $W_{aTOTAL}(RX \approx S)$ es el valor experimental medido por cromatografía,

$$W_{aLondon}(R \Leftrightarrow \gamma_S^d) = 2(\gamma_S^d \gamma_R^d)^{1/2} \quad (41)$$

$$W_{aDebye}(R \Leftrightarrow \gamma_S^{AyB}) = \gamma_R^d (K_{aS} + K_{bS}) \quad (42)$$

$$W_{aDebye}(X \Leftrightarrow \gamma_S^d) = \gamma_S^d (AN + DN) \quad (43)$$

$$W_{aKeesom}(X \Leftrightarrow \gamma_S^{AyB}) = (K_{aS}DN + K_{bS}AN) \quad (44)$$

De estas ecuaciones desconocemos: γ_S^d , K_{aS} y K_{bS} . Mediante un sistema de tres ecuaciones con tres patrones podríamos calcular estos valores.

Nosotros planteamos un sistema de 10 ecuaciones con los siguientes patrones: CH_3COOEt , Et_2O , Cl_2H_2 , IsprOH ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$), PrOH , ButOH , PentOH , HexOH , HepOH y el grupo hidroxilo $-\text{OH}$.

Los valores de γ_S^d , K_{aS} y K_{bS} que se consideran fiables, son los determinados minimizando la suma de las diferencias cuadráticas de (W_a experimental- W_a teórica) en el conjunto de las 10 ecuaciones planteadas.

Estos valores están expresados en $\text{Is}/6\text{\AA}^2$, que se convierte a mJ/m^2 conociendo el valor de $W_{a\text{CH}_2}$ en S en kJ/mol y asumiendo 6\AA^2 para el área del grupo CH_2 .

Utilizamos **todas las sondas** para realizar los cálculos, porque, al hacer el ajuste con más miembros se está dando un mayor valor estadístico al cálculo. Aunque algunas son tan volátiles que están en el límite de detección del equipo y los primeros miembros de la serie de los alcoholes no siguen la tendencia de la serie, utilizando todas las sondas se obtienen unos valores muy consistentes.

Cálculo de enlaces por puentes de Hidrógeno

Como ya hemos indicado anteriormente, utilizamos el PE como patrón para nuestro método de cálculo debido a que su superficie es completamente apolar. Si representamos la gráfica de energía libre de adsorción W_a del PE y de otra columna ensayada, al inyectar la serie homóloga de los alcoholes, obtenemos la figura 26.

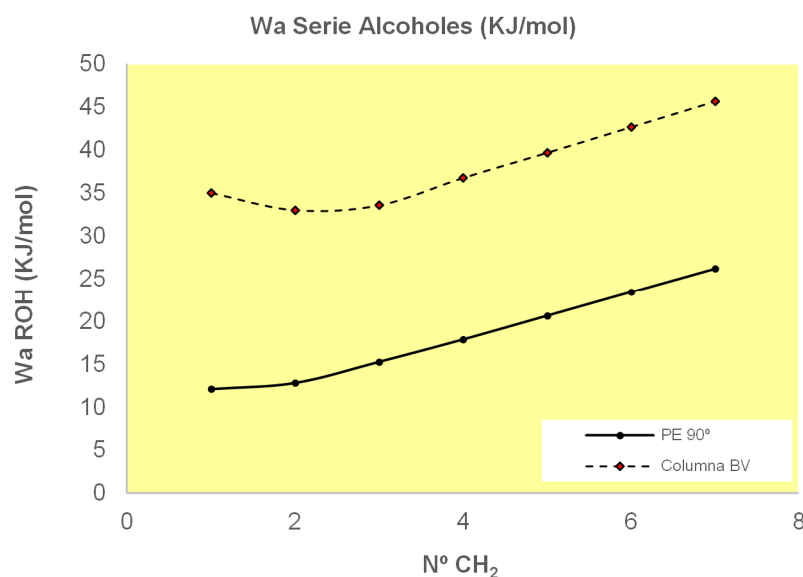


Figura 26. Representación de energías superficiales de la serie ROH en kJ/mol.

Las rectas que obtenemos con la serie homóloga, extrapolada a $x=0$, nos da el valor de W_{aOH} , en PE y en otra columna X. Estos valores son los que utilizamos en el cálculo de K_a y K_b de las columnas en estudio.

Pero los primeros términos de la serie homóloga se desvían de esta recta. Ese desvío, que llamamos ∂OH , creemos está relacionado con la interacción de los alcoholes con la superficie por puentes de hidrógeno.

Se puede observar que en la gráfica del PE, el valor del metanol es algo superior al que le correspondería si siguiera la tendencia de la serie, pero el PE no puede formar puentes de hidrógeno sino que ese valor ∂OH en el PE corresponde al dipolo OH más intenso en el metanol por el efecto inductivo del CH_3 , y su interacción de Debye con PE. La gráfica de la columna x, también presenta un cambio de pendiente en los primeros términos. Por tanto, el

valor de ∂OH de la columna X, que relacionamos con su interacción por puentes de hidrógeno, debe restar la adsorción asociada al momento dipolar del OH del metanol observada en el PE. La magnitud que mostramos en los resultados es $\partial OH - \partial OH$ en PE como el valor relacionado con la interacción por puentes de hidrógeno.

Si representamos la adsorción de la molécula ROH de toda la serie y le restamos la contribución de la cadena alquílica según la recta obtenida para cada columna, tenemos la figura 27.

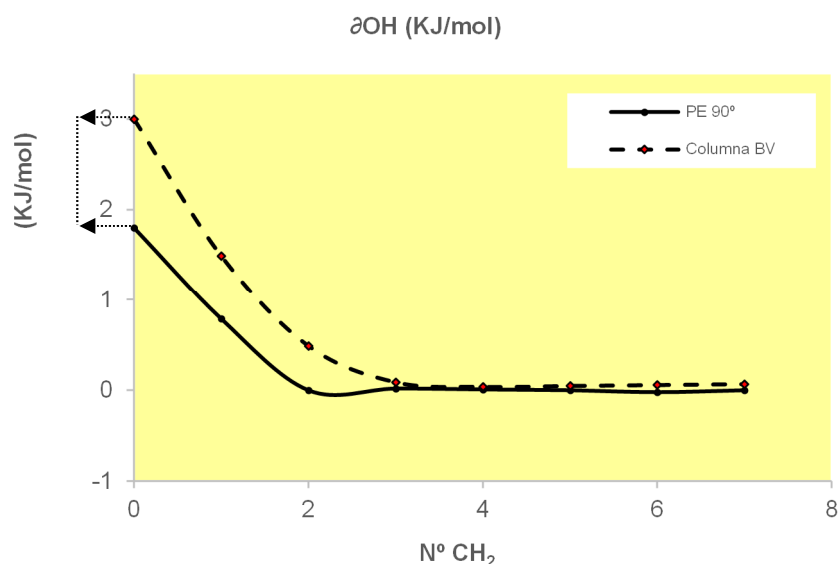


Figura 27. Representación de la desviación de cada alcohol, de la recta formada con los términos superiores de la serie homóloga en kJ/mol en PE y en la columna X.

Una vez visto el procedimiento experimental, podemos concluir lo siguiente a modo de resumen:

- ***Vamos a estudiar distintos materiales utilizados como refuerzos en materiales compuestos para compararlos posteriormente con una matriz.***
- ***Vamos a utilizar como sondas patrón las series de N-alcanos, n-alcoholes y n-alquil bencenos.***
- ***Si representamos la adsorción Wa/AN frente a DN/AN de las sondas sobre la columna de PE se obtiene una recta que representa las interacciones de Debye.***



- *Partiendo de esta premisa se pueden representar las rectas de Debye sobre PE y a partir de éstas, obtenemos una ecuación para las energías de Debye con la que podemos calcular AN+DN de cada sonda patrón.*
- *Con estos valores de AN+DN y los de DN/AN de la bibliografía, se pueden recalcular los valores de AN y DN para cada sonda en unidades de adsorción cromatográfica en índices de CH₂ en PE (I_{PE}).*
- *Calculamos el área de contacto de las sondas, no tenida en cuenta hasta ahora en el cálculo de AN y DN y unificamos sus unidades con las de la componente de London.*
- *Proponemos un método de cálculo de las interacciones de Debye, no tenidas en cuenta hasta ahora o consideradas despreciable en las distintas publicaciones.*
- *Utilizamos las series de N- alcoholes y n- alquil bencenos para intentar estimar las interacciones producidas por enlaces de puentes de hidrógeno y tipo π respectivamente.*

7 CARACTERIZACIÓN DE COLUMNAS E INTERACCIONES ENTRE REFUERZOS Y MATRIZ

Se han caracterizado una columna patrón, cuatro refuerzos y una matriz para, a continuación, estudiar las posibles interacciones entre los refuerzos y la matriz. Posteriormente hemos estudiado las interacciones específicas de los distintos materiales. Presentamos los valores de energía superficial a las distintas temperaturas y comparamos los resultados obtenidos con los valores experimentales. A continuación, resumimos de forma esquemática los trabajos realizados:

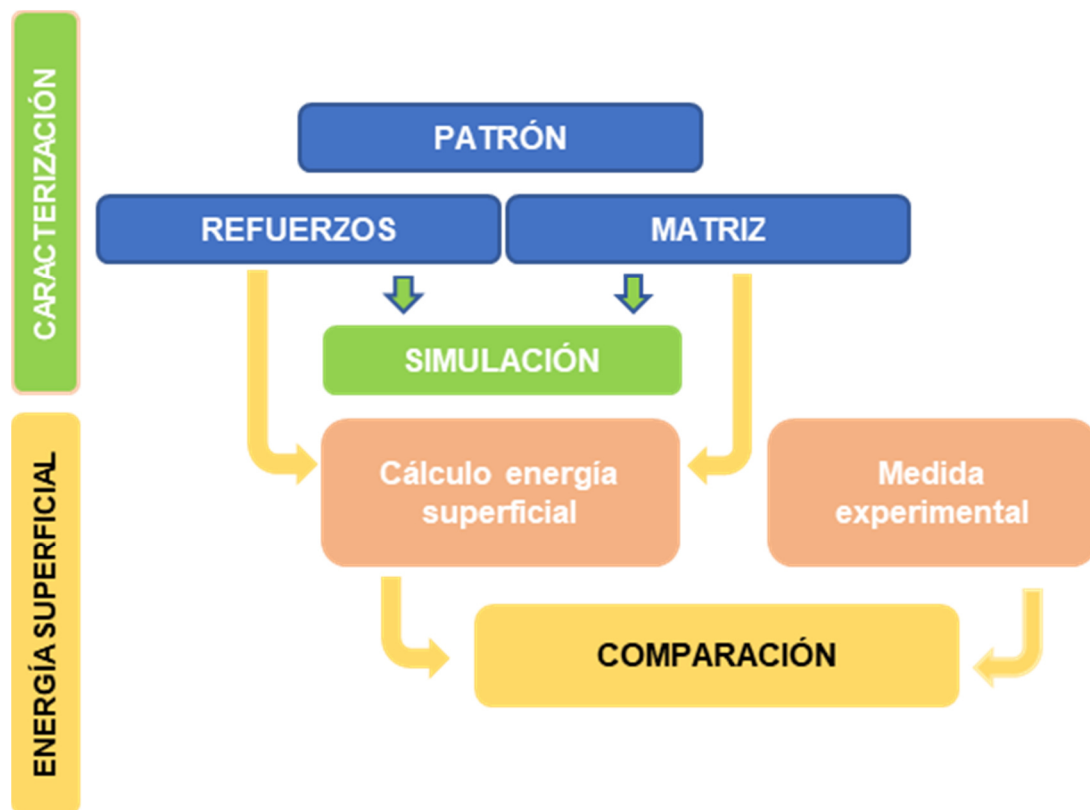


Fig. 28. Diagrama de flujo de tratamiento de resultados.

El esquema que vamos a seguir en la presentación de resultados está representado en la tabla 17:

Tabla 17. Esquema de presentación de resultados

Material	Acondicionamiento	Nomenclatura	Temperatura de ensayo (°C)
POLIETILENO	Dos días a 70°	PE	60
			70
			80
			85
			90
FIBRA DE CARBONO	70-80°	AS4 (70-80)	50
			60
	160°	AS4 (160)	60
			90
	Oxidación al aire a 180°	DOX	85
			90
			95
			100
		110	
FIBRA DE VIDRIO	Sin sizing	FV2	70
			90
			110
			130
	Con sizing (L=100 cm)	FV3	60
			80
			90
			110
	Con sizing (L=200 cm)	FVSZ1	40
			50
			80
			90
BOLAS DE VIDRIO	Fibra limpia	BV	90
	Añadidos grupos -NH	BV-NH	90
	Fibra rubierta con resina fenólica	BV-Fen	40
			50
			60
			70
			80
COBRE ELECTROLÍTICO	Tratada con HCl y lavada con agua y acetona a 120°	Cu	35
			40
			45
			60
RESINA CIANO ÉSTER	Curado a 177° 2 horas	CYAN	50
			55
			60
			65
			70
ESTIMACIÓN DE INTERACCIONES ENTRE REFUERZOS ESTUDIADOS Y MATRIZ CIANOÉSTER			
INTERACCIONES ESPECÍFICAS			
CONCLUSIONES			

7.1 CARACTERIZACIÓN DE LA COLUMNA DE POLIETILENO PATRÓN

Como ya hemos indicado, vamos a utilizar el polietileno como patrón para realizar los cálculos siguiendo el método de cálculo propuesto. Este plástico soporta muy bien a ácidos fuertes (no oxidantes) y bases fuertes. Para temperaturas superiores a 60°C, el material es resistente a muchos disolventes, excepto hidrocarburos aromáticos y halogenados, aceites, grasas y ceras que tienden modificar sus propiedades. El polietileno, por tanto, presenta una muy alta resistencia química por lo que podemos prever sus reacciones con los distintos solutos y por tanto, es un indicador de si lo que estamos obteniendo puede ser correcto o no. Por esta razón lo utilizamos como patrón, ya que debido a su prácticamente nula reactividad podemos calibrar un “cero” a partir del cual, cualquier reacción que se produzca presentará una variación respecto del patrón.

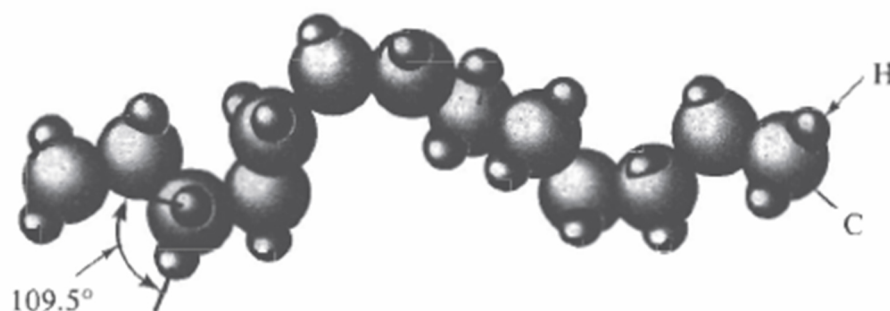


Figura 29. Estructura tridimensional del polietileno.

En la figura 29 se puede observar la estructura de la cadena de PE, las esferas pequeñas representan los átomos de H y las grandes, los de C. Como se ve en la figura, la cadena se encuentra retorcida en el espacio, lo que hace que las orientaciones de los distintos átomos se encuentren en 360° alrededor de la cadena, lo que facilitará las posibles interacciones, tanto en el estudio cromatográfico, como en cualquier proceso en el que intervengan fenómenos superficiales.

Tabla 18. Resultados de energía superficial obtenidos para columna de Polietileno.

Material	<i>Riddle-Fowkes</i>						
	mJ/m ²						
	máx. London	γ_s^d	K _A	K _B	Energía total	% Apolar	% Polar
PE 60°	35	35	0	0	35	100	0
PE 70°	34	34	0	0	34	100	0
PE 80°	36	36	0	0	36	100	0
PE 85°	36	36	0	0	36	100	0
PE 90°	29	29	0	0	29	100	0

Material	<i>Gutmann</i>						
	mJ/m ²						
	máx. London	γ_s^d	K _A	K _B	Energía total	% Apolar	% Polar
PE 60°	35	35	0	0	35	100	0
PE 70°	34	34	0	0	34	100	0
PE 80°	36	36	0	0	36	100	0
PE 85°	36	36	0	0	36	100	0
PE 90°	29	29	0	0	29	100	0

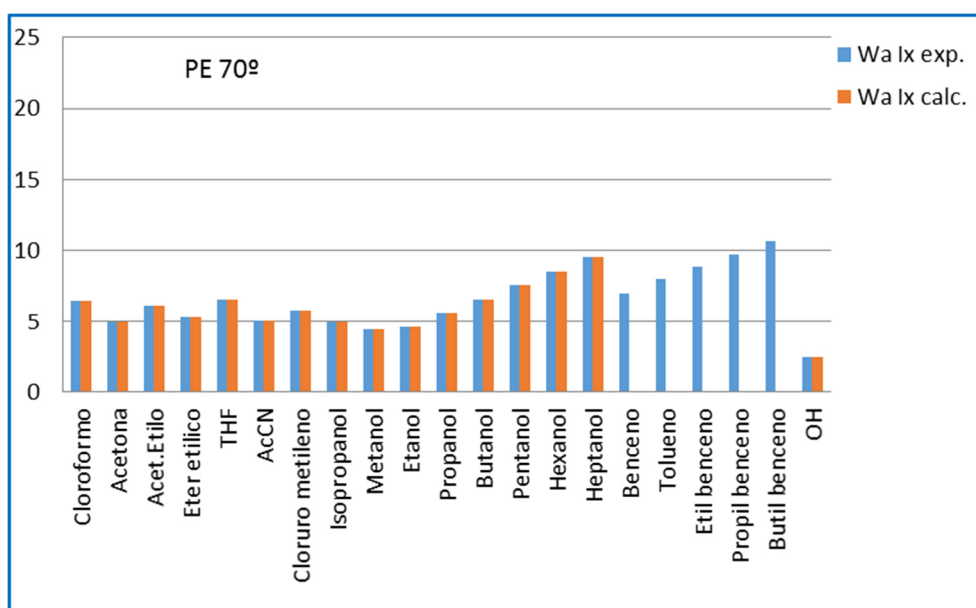
Al observar los resultados obtenidos, se puede concluir que es un material químicamente inerte, lo que era de esperar, como demuestra el carácter 100% apolar obtenido en la tabla 18. Además, los valores de K_A y K_B dan cero, ya que al ser un material completamente apolar, no presentará interacciones específicas, por lo tanto, no tendrá puntos activos ácidos ni básicos en su superficie y únicamente presentará interacciones de tipo London. Como vemos en la tabla, el PE únicamente presenta valores de energía dispersivas y coinciden con los valores de la energía de London total, además presenta un 0% de superficie polar, lógico al tener solo interacciones de carácter apolar.

Estos resultados son coherentes con lo que debería de salir, por tanto, son indicativos de que el método de cálculo es, cuanto menos, coherente con lo que debería de obtenerse. Al estudiar el PE, además de utilizarlo como patrón para los cálculos posteriores, nos permite tener una referencia de si los resultados obtenidos son lógicos o no, porque sabemos a priori lo que debería de obtenerse.

Los valores de energía superficial obtenidos usando los datos de Riddle y de Gutmann han coincidido completamente. Teniendo en cuenta que el PE solamente tiene interacciones apolares y es inerte frente a las interacciones específicas, este dato también es indicativo de que el método de cálculo, a priori, funciona.

A continuación, en la figura 30 representamos la comparativa entre los valores calculados para la columna de PE, utilizando los valores de AN y DN de Riddle-Fowkes y Gutmann y los valores experimentales obtenidos.

30.a.



30.b.

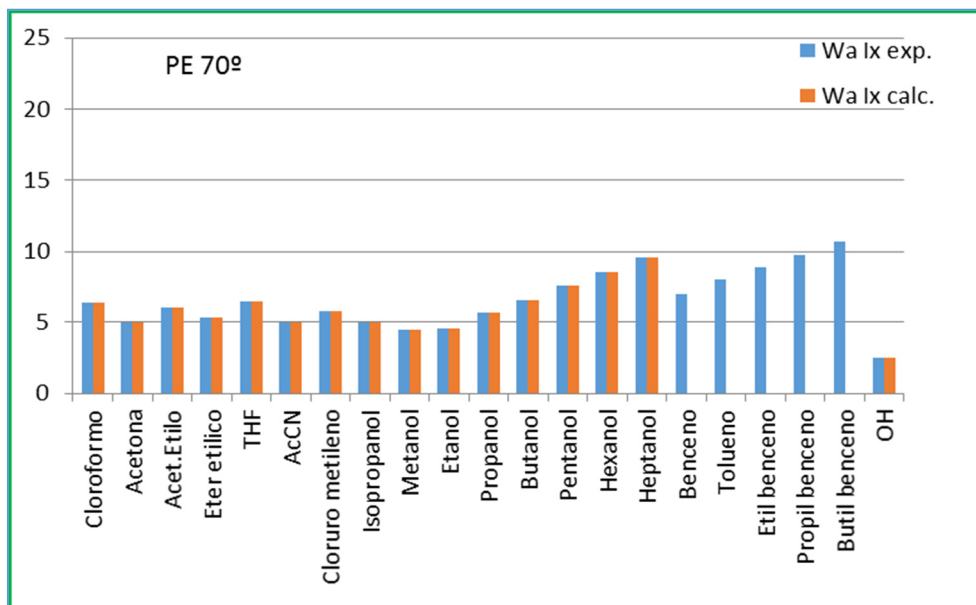


Figura 30. Comparativa entre valores teóricos y experimentales. Método de Riddle-Fowkes con recuadro azul (arriba) y de Gutmann con recuadro verde (abajo).

La correlación entre los valores calculados y los experimentales es prácticamente total, como se puede observar en los gráficos de energías superficiales teóricas y experimentales (fig.30). Esta buena correlación también nos puede dar un índice de la fiabilidad de nuestro método de cálculo. No hemos representado los resultados calculados para la serie de los alquil bencenos porque no hemos encontrado valores de AN y DN en la bibliografía para realizar los cálculos y, por tanto, sólo tenemos valores experimentales.

7.2 CARACTERIZACIÓN DE LA FIBRA DE CARBONO AS4 12K.

Las fibras de carbono utilizadas en este trabajo son fibras comerciales As4 12k sin sizing, por tanto, la superficie de contacto sería la correspondiente a la fibra de carbono “pura”.

Hemos realizado el estudio en tres condiciones distintas, en primer lugar, con un acondicionamiento previo a 70-80 °C, en segundo lugar, con un acondicionamiento a 160°C y finalmente oxidándola sustituyendo el He por aire durante seis horas a 120°. Tras lo cual se restituye el He para el análisis cromatográfico de la muestra, acondicionando la columna a 160° con corriente de He durante una noche.

Las propiedades de la fibra de carbono están directamente relacionadas con la estructura del grafito (Fig.31) que es anisotrópico a escala nanométrica. La estructura básica de la fibra de carbono es la de cristales de grafito que, a su vez, están formados por planos basales, con enlaces muy fuertes entre los carbonos en dichos planos y fuerzas de van der Waals entre planos vecinos. Las interacciones entre refuerzo y matriz en materiales compuestos, no presentan reacciones químicas, si no fuerzas de adhesión, como VDW, puentes de hidrógeno... y estas están condicionadas a la estructura del carbono y de la matriz correspondiente. Al predominar en la fibra la dirección del plano basal, los responsables de las interacciones superficiales serán esos planos, que tienen estructura de grafeno.

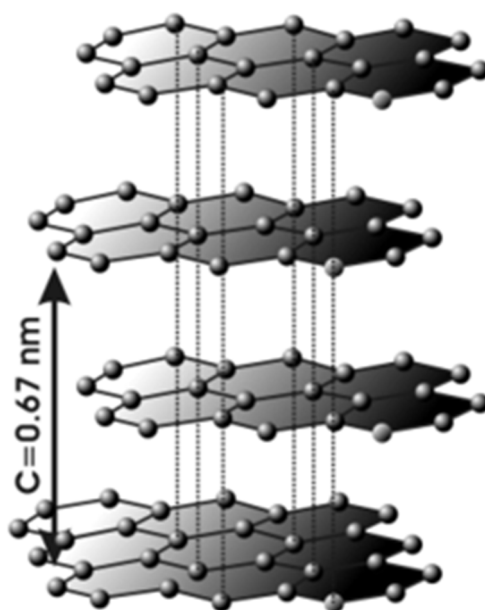


Figura 31. Estructura del grafito.

Las fibras de carbono tienden a reaccionar con los grupos orgánicos. Las reacciones se producen preferentemente en los bordes de los planos Basales, por tanto, es importante considerar el ángulo entre los planos basales y la superficie libre.

Después del proceso de fabricación de la fibra, se suele aplicar un sizing si se van a utilizar como refuerzo en materiales compuestos. El sizing recubre completamente la fibra de una película orgánica que la protege durante los procesos de fabricación de componentes. Dependiendo de la forma de fabricación, el sizing puede tener distintas funciones. En el caso que nos ocupa, la función que nos interesa es la de aportar a las fibras un enlace entre la superficie de la fibra y la matriz que mejore las propiedades de la interfase. En este caso, el sizing lo que hace es aportar radicales que funcionen como “anclajes” y mejoren los mecanismos de unión refuerzo-matriz. En la fig. 32 se representa distintas interacciones superficiales en la superficie de una fibra.

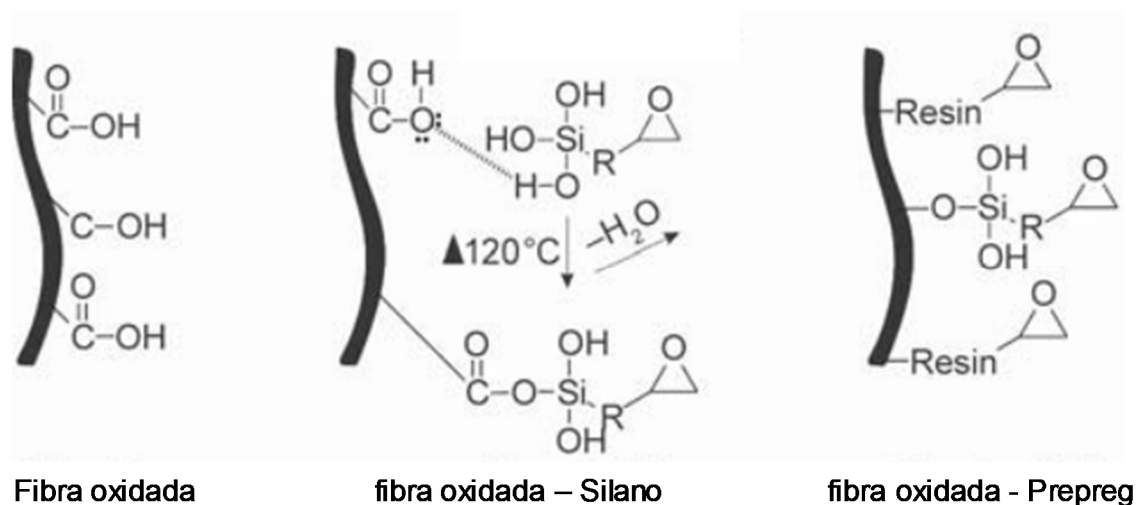


Figura 32. Representación esquemática de interacciones químicas sobre distintos tratamientos superficiales.

En la tabla 19 se pueden observar los valores de energía superficial obtenidos para este material.

Tabla 19. Resultados de energía superficial obtenidos para fibra de carbono.

Material	Riddle-Fowkes						
	mJ/m ²						
	máx. London	γ _s ^d	K _A	K _B	Energía total	% Apolar	% Polar
PE	35	35	0	0	36	100	0
AS4 12K (70-80) 50°	33	0	7	203	211	0	100
AS4 12K (70-80) 60°	35	1	19	177	199	1	99
AS4 12K (160) 60°	57	0	32	309	341	0	100
AS4 12K (160) 90°	60	2	55	241	298	1	99
AS4 12K OX 85°	107	0	157	321	478	0	100
AS4 12K OX 90°	85	0	119	253	373	0	100
AS4 12K OX 95°	75	2	104	191	297	1	99
AS4 12K OX 100°	94	0	133	272	405	0	100
AS4 12K OX 110°	98	0	150	264	414	0	100

Material	Gutmann						
	mJ/m ²						
	máx. London	γ _S ^d	K _A	K _B	Energía total	% Apolar	% Polar
PE	35	35	0	0	36	100	0
AS4 12K (70-80) 50°	33	9	0	119	128	7	93
AS4 12K (70-80) 60°	35	23	0	95	118	19	81
AS4 12K (160) 60°	57	13	14	198	224	6	94
AS4 12K (160) 90°	60	33	16	144	193	17	83
AS4 12K OX 85°	107	0	125	353	479	0	100
AS4 12K OX 90°	85	0	95	279	374	0	100
AS4 12K OX 95°	75	6	77	204	286	2	98
AS4 12K OX 100°	94	0	113	290	404	0	100
AS4 12K OX 110°	98	0	124	285	410	0	100



Estudiando la columna de la componente de London, podemos observar que al aumentar la temperatura de acondicionamiento aumenta significativamente el valor de London, esto probablemente se deba a que a 170° se eliminan impurezas de la superficie, principalmente agua que se encuentre adsorbida en la superficie, con lo que se destapan puntos activos cubiertos por las impurezas. En el caso de la columna oxidada, lo que ocurre es que al oxidarse, aparecen nuevos radicales en la superficie que no se encontraban con la superficie limpia y por tanto, aumenta el valor de la componente de London. En cuanto a la componente dispersiva, para la fibra “pura” se ve que tiene algunos puntos apolares que desaparecen para la columna oxidada.

Las columnas de K_a y K_b , indican que, para el acondicionamiento bajo, la superficie se comporta casi exclusivamente como una base, mostrando muy pocos puntos ácidos en comparación con los básicos. En la columna con acondicionamiento alto (170°), aunque aumenta un poco el valor de K_a , la K_b aumenta con la misma progresión, por lo que el comportamiento será prácticamente el mismo. Sin embargo, para la columna oxidada, se observa un gran aumento en el valor de ambas columnas, por lo que esta se comportará como una superficie anfótera e interactuará como ácido y como base.

La energía total sigue la misma tendencia que los valores de K_a y K_b , lógicamente porque los valores de la componente dispersiva son poco significativos respecto de aquellos y se observa que aumenta con la temperatura de acondicionamiento entre las dos columnas iguales y se duplica para la columna oxidada. Este resultado es lógico ya que al oxidar la superficie aparecerán muchos más puntos activos y, por tanto, la posibilidad de interactuar dicha superficie.

A la vista de estos resultados podemos resumir que en las acondicionadas a $70-80^{\circ}$ hay moléculas adsorbidas en la superficie, probablemente agua, que “tapan” los posibles grupos activos superficiales. Al acondicionar a 160° dichas moléculas se eliminan por lo que los grupos activos quedan libres, lo que hace que aumente por un lado la concentración de grupos activo, como se observa en el aumento de la componente de London. Y a su vez, la energía en la parte polar (K_a y K_b) aumenta debido, supuestamente, a que los puntos activos liberados son más energéticos, como se observa en el aumento de K_a , K_b y de la energía superficial total. Este razonamiento se puede extender a la columna oxidada, estudiada a distintas temperaturas, donde también observamos que al elevar la temperatura aumenta la cantidad de puntos activos, reflejado en la componente de London y a la vez, la mayor energía

superficial de estos puntos liberados, se observa en los valores de K_a y K_b y por lo tanto en la energía superficial total.

En los gráficos de la figura 33 está representada la comparativa de los valores de energía teóricos y los obtenidos experimentalmente.

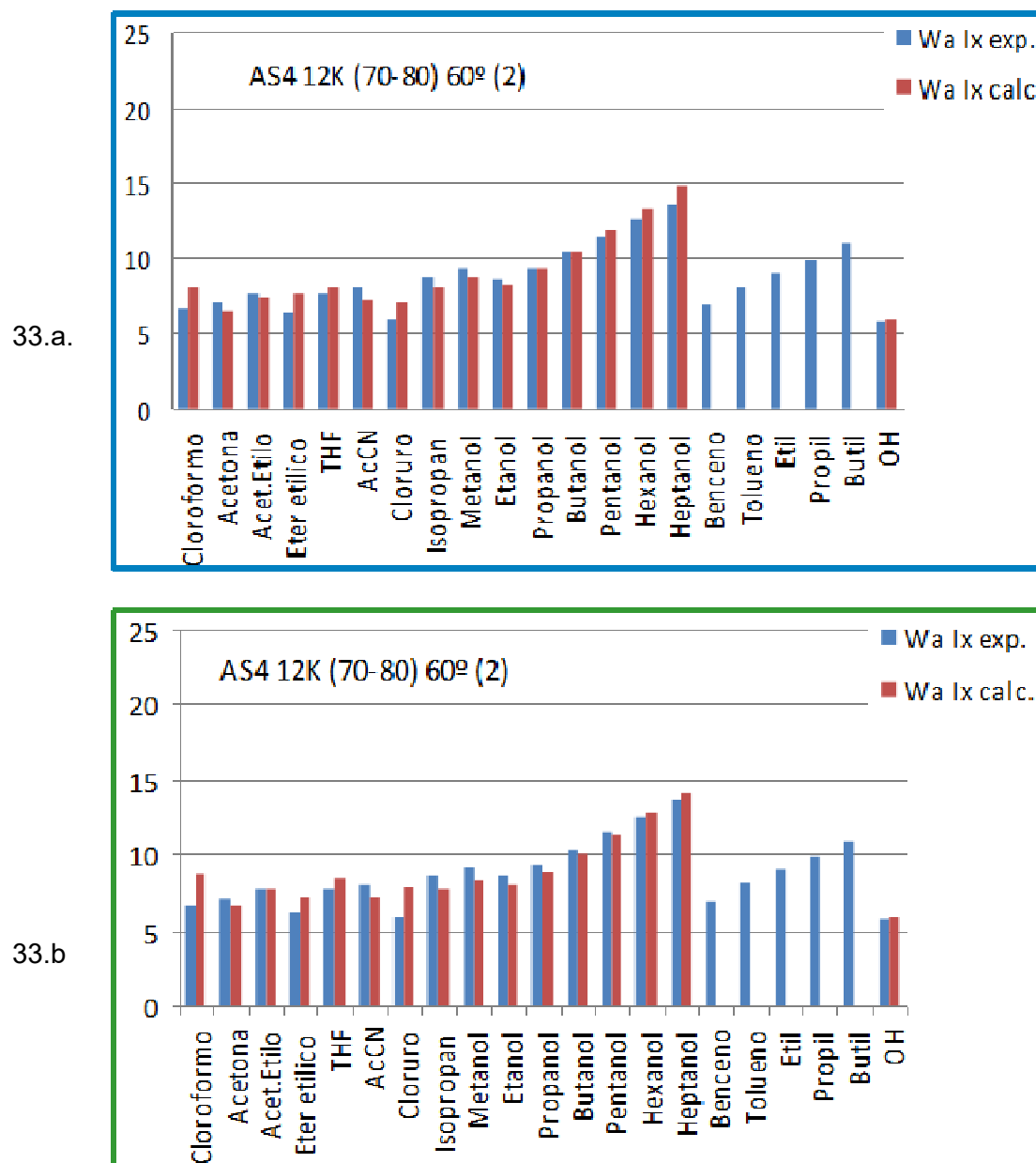
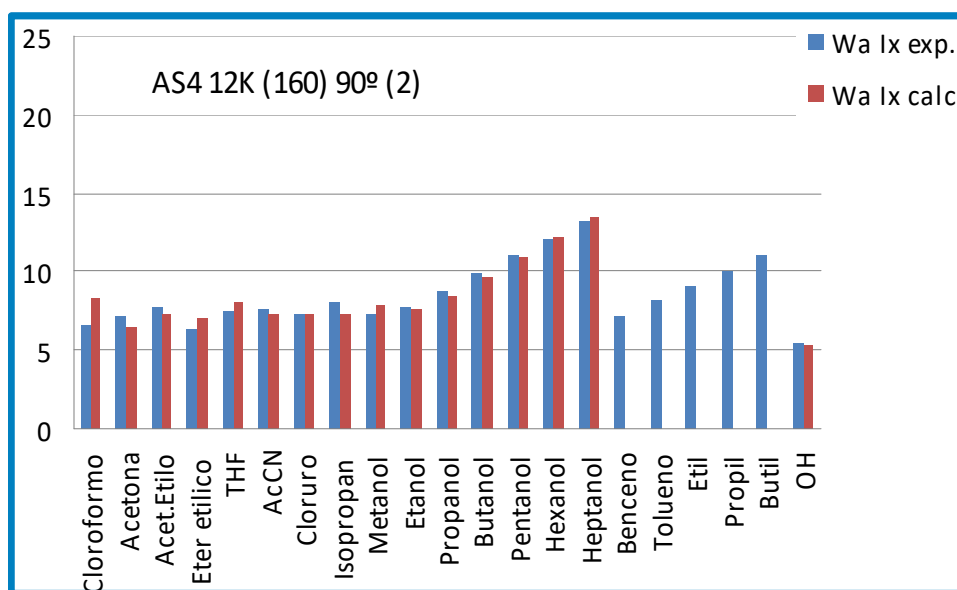


Figura 33.a,b. Comparativa entre valores teóricos y experimentales de AS4 (70-80).

Al comparar en los gráficos los valores teóricos y experimentales se puede apreciar que se ajustan bastante para prácticamente todas las sondas utilizadas. La tendencia es la misma para los dos métodos de cálculo utilizados. Los valores de la serie ROH que proponemos como patrón y del radical -OH se ajustan especialmente

33.c.



33.d.

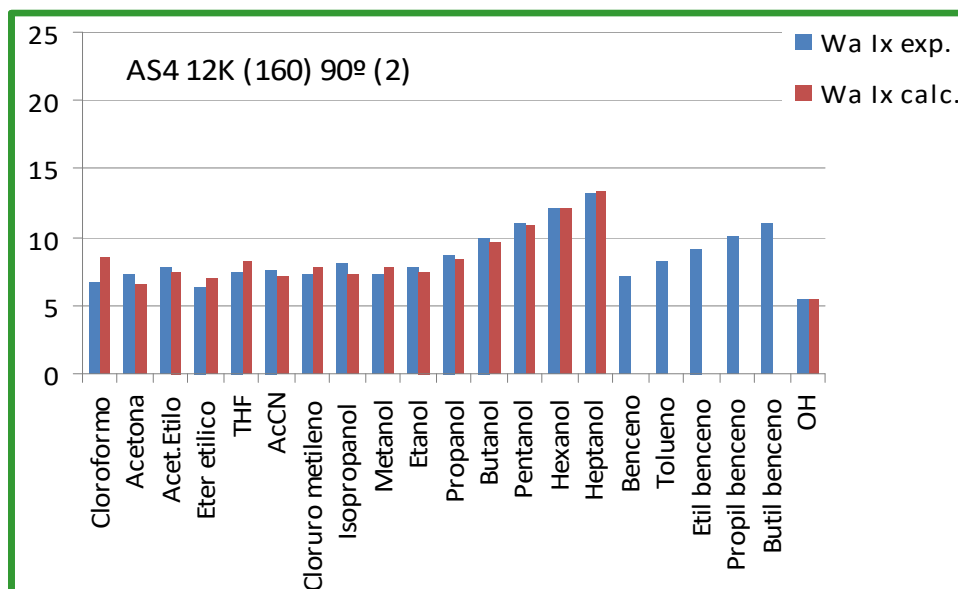
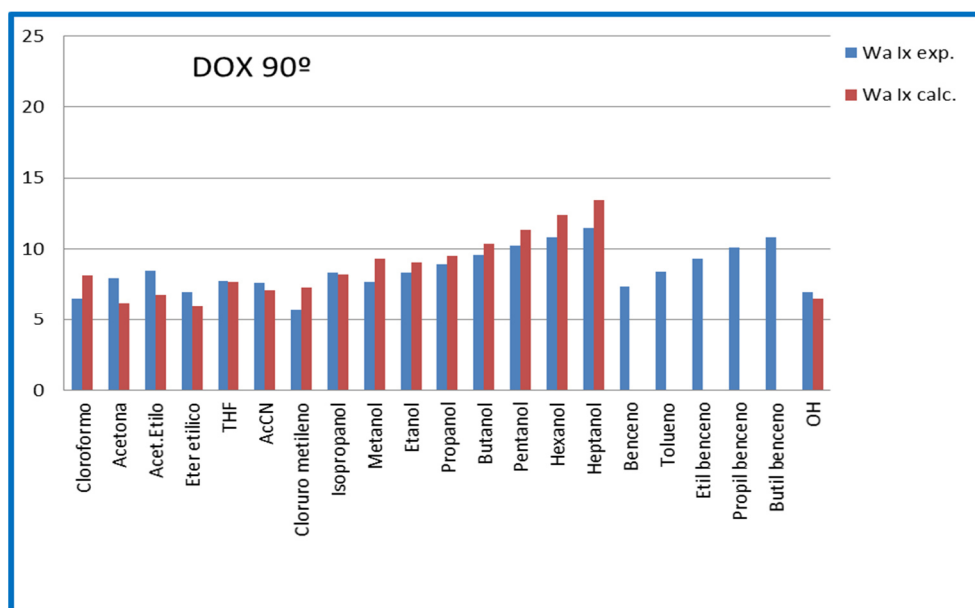


Figura 33.c,d. Comparativa entre valores teóricos y experimentales de AS4 (160).

Para este acondicionamiento podemos observar que los resultados teóricos y experimentales se ajustan incluso mejor que para el acondicionamiento anterior y ambos métodos siguen la misma tendencia de nuevo. En el caso de los valores de Gutmann especialmente, la serie de

los alcoholes se ajusta casi de forma total, sobre todo los miembros superiores de la tabla, así como el radical $-OH$. Al ser estables las moléculas de la serie ROH y no tener problemas de volatilidad o de exceso de reactividad, el que ajusten bien los valores puede indicar que el método de cálculo propuesto se ajusta bastante a la realidad.

33.e.



33.f.

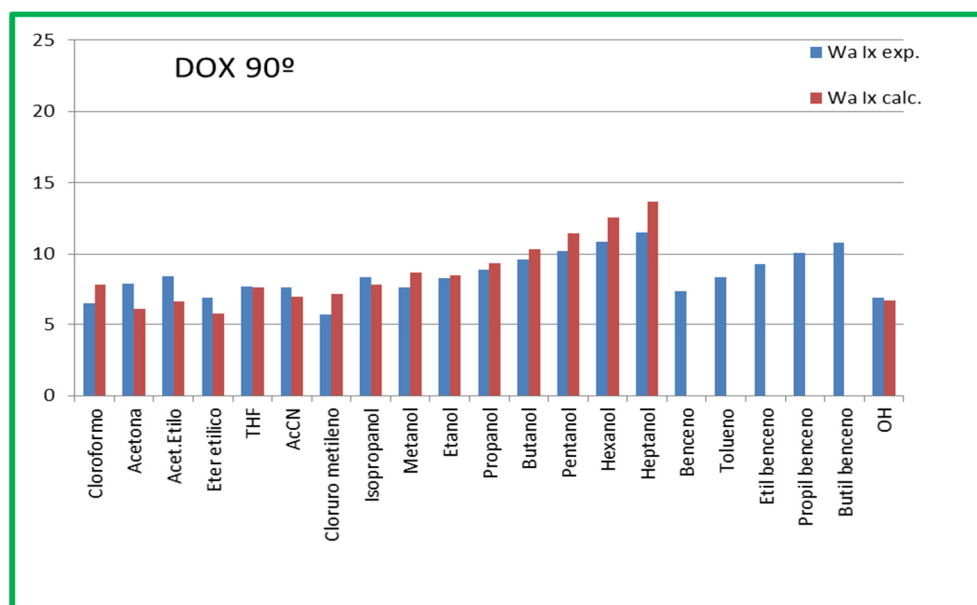


Figura 33. Comparativa entre valores teóricos y experimentales. Método de Riddle-Fowkes con recuadro azul (arriba) y de Gutmann con recuadro verde (abajo).



Esta columna parece que presenta unos valores algo más dispersos. Esto puede ser debido a que, al ser una columna oxidada, no estemos teniendo en cuenta todos los factores que influyen en la reactividad superficial y que haya algunos de los supuestos puntos energéticos que no estén actuando realmente como se espera.

Hemos utilizado todas las sondas en el cálculo de las energías y se puede observar que la serie de los alcoholes se ajusta bastante a los valores teóricos, sobre todo en el caso del cálculo del OH, por lo que podemos decir que con esta serie homóloga se obtienen unos valores coherentes y ajustados a los valores experimentales. Por tanto, la propuesta de utilizar esta familia como patrón en principio parece, cuanto menos, factible. Además, al utilizar todas las sondas, el resultado del cálculo será más consistente.

7.3 CARACTERIZACIÓN DE LA FIBRA DE VIDRIO

Las fibras de vidrio utilizadas en este trabajo son fibras comerciales tipo E, a una de las cuales se le ha quitado el sizing, por tanto, la superficie de contacto sería “únicamente” vidrio.

Hemos realizado el estudio en tres columnas distintas, en primer lugar, la FV2 que es una fibra de vidrio a la que se le ha quitado el sizing mediante un tratamiento en horno de mufla a 600° durante tres horas y repitiendo el proceso seis días después. Las otras dos columnas (FV3 y FVSZ1) están rellenas de fibra de vidrio con sizing, tal como la suministra el fabricante.

La fibra de vidrio es fundamentalmente sílice con adiciones de óxidos de calcio, aluminio, hierro, sodio y magnesio. Se forma una red de estructura poliédrica (fig. 34), en la que cada poliedro es una combinación de átomos de oxígeno, alrededor de átomos de silicio, con los que se une mediante enlaces covalentes. Los iones de Na⁺ no están unidos a la red, si no que forman enlaces iónicos con los átomos de oxígeno. Así, resulta una red tridimensional de vidrio con propiedades isotrópicas, al contrario que la mayoría de fibras orgánicas y cerámicas.

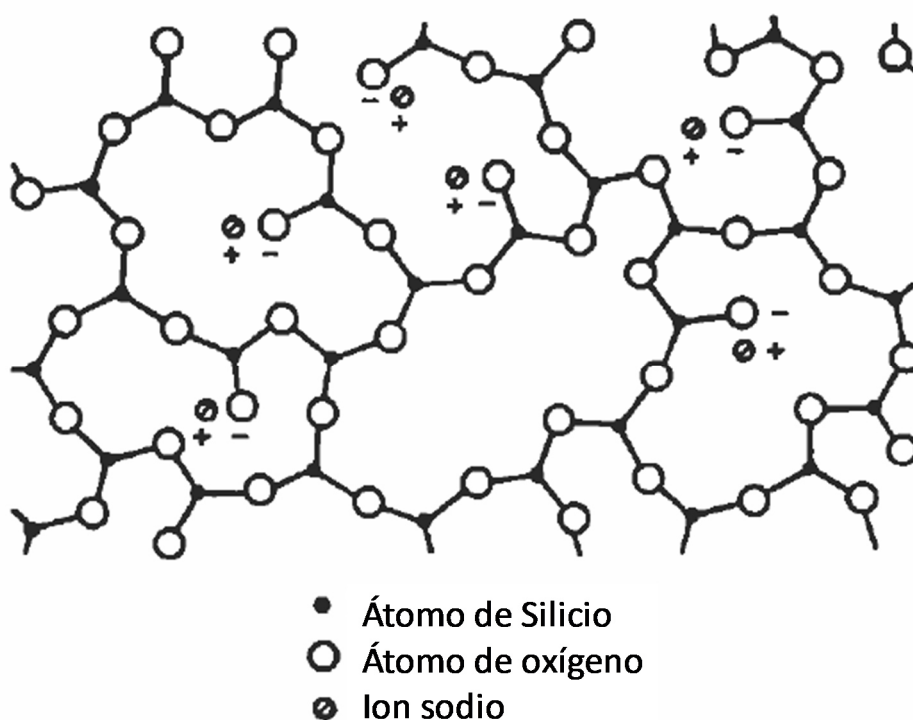


Figura 34. Estructura de la fibra de vidrio.

Como ya hemos indicado, la fibra de vidrio se lleva utilizando desde hace décadas y en parte es debido al desarrollo de silanos como agentes acoplantes. La función de los radicales silano es actuar como un revestimiento protector para superficies de fibra de vidrio y como agente de acoplamiento para potenciar la adhesión con la matriz polimérica. Los silanos se aplican a lo largo y en la superficie de la fibra, en compañía de otros componentes.

Se han propuesto varias teorías para explicar los mecanismos de enlace interfacial del silano como agente acoplante que es responsable de la mejora de rendimiento mecánico y estabilidad higrotérmica de los materiales compuestos, pero la más aceptada ha sido la del enlace químico. Por lo tanto, el desarrollo de agentes de acoplamiento de silano se ha basado en el concepto de reactividad química entre el sustrato inorgánico y la resina orgánica. Las moléculas de silano, al ser bifuncionales actúan como un enlace entre la resina y la fibra de vidrio formando un enlace químico con la superficie de la fibra a través de un puente de siloxano, mientras su grupo funcional se une a la resina. Esta co-reatividad con el vidrio y el polímero da continuidad molecular a través de la interfase del compuesto. Se puede ver un modelo simple de la función acoplante del silano en la figura 35.

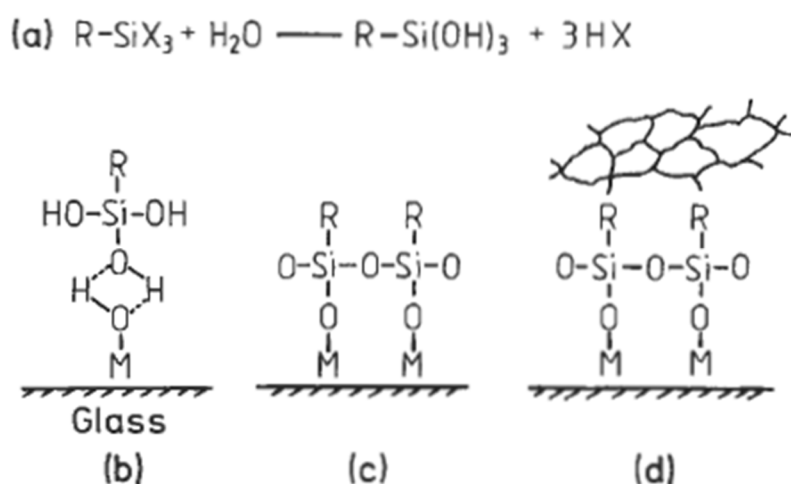


Figura 35. Ejemplos del silano como agente acoplante.

El ejemplo 34.a. es la hidrólisis de un órgano silano a su correspondiente silanol. El b representa los puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del silanol y la superficie de vidrio. El caso c, es el enlace de un polisiloxano con la superficie de la fibra y el d, la reacción de los grupos "R" con polímeros.

Pero no se producen únicamente fenómenos de enlace, ya que únicamente el silano acoplante no aporta las propiedades mecánicas óptimas. Además de enlaces se producirán fenómenos de interdifusión e interpenetración.

Una característica importante del tratamiento con silano es su capacidad para proporcionar a las fibras de vidrio un enlace resistente al agua. Los efectos de agua en la interfase de una fibra no tratada con la resina son muy significativos. Las moléculas de agua penetran en la interfase por difusión y filtración a través de huecos y grietas de la resina o por migración capilar a lo largo de las fibras, y son eventualmente absorbidos por la fibra de vidrio. Esa agua forma puentes de hidrógeno con los óxidos que forman parte de la fibra y la hidrólisis de los distintos óxidos produce fallos mecánicos en la interfase. Por esto la fibra de vidrio debe de mantenerse seca en un material compuesto.

En la tabla 20 se pueden observar los valores de energía superficial obtenidos para este material.

Tabla 20. Resultados de energía superficial obtenidos para fibra vidrio.

Material	Riddle-Fowkes						
	mJ/m ²						
	máx. London	γ _S ^d	K _A	K _B	Energía total	% Apolar	% Polar
PE	35	35	0	0	35	100	0
FV2 70°	34	0	47	263	310	0	100
FV2 90°	31	0	45	252	297	0	100
FV2 110°	56	0	61	500	561	0	100
FV2 130°	86	0	104	737	841	0	100
FV3 60°	22	0	21	122	143	0	100
FV3 80°	24	0	23	135	158	0	100
FV3 90°	21	0	25	115	140	0	100
FV3 110°	24	0	37	116	153	0	100
FVSZ1 40°	26	0	41	112	153	0	100
FVSZ1 50°	25	0	41	105	146	0	100
FVSZ1 80°	27	0	48	110	158	0	100
FVSZ1 90°	29	0	45	129	173	0	100

Material	Gutmann						
	mJ/m²						
	máx. London	γ_s^d	K _A	K _B	Energía total	% Apolar	% Polar
PE	35	35	0	0	35	100	0
FV2 70°	34	0	56	184	240	0	100
FV2 90°	31	0	52	178	230	0	100
FV2 110°	56	0	76	348	424	0	100
FV2 130°	86	0	135	512	647	0	100
FV3 60°	22	6	13	80	98	6	94
FV3 80°	24	0	29	93	122	0	100
FV3 90°	21	1	28	80	109	0	100
FV3 110°	24	0	39	86	126	0	100
FVSZ1 40°	26	0	32	112	144	0	100
FVSZ1 50°	25	0	32	105	138	0	100
FVSZ1 80°	27	0	40	110	151	0	100
FVSZ1 90°	29	0	34	129	163	0	100

A la vista de los resultados, podemos deducir que en la fibra sin sizing (FV2) aumenta el valor de la componente de London con la temperatura, probablemente porque al aumentar esta, el agua adsorbida se elimina, igual que en el caso del carbono y se liberan los puntos activos de la superficie. A su vez esta fibra, a temperaturas iguales, muestra más concentración de puntos activos y más energía superficial que las fibras con sizing. Se observa también que los valores de energía calculados según los datos de Riddle son sensiblemente superiores para las columnas FV2 y FV3 que los calculados con los datos de Gutmann, mientras que los valores para la columna FVSZ son bastante similares utilizando los datos calculados mediante ambos métodos.

Si comparamos los resultados entre la FV2 y las fibras con sizing, se puede ver en primer lugar que los valores de la componente de London son sistemáticamente superiores para FV2 y aumentan con la temperatura según lo indicado en el párrafo anterior. Esto es debido a que el vidrio “desnudo” es mucho más activo superficialmente que el sizing, ya que la función de este es precisamente proteger la fibra, mientras que esta podrá reaccionar por un lado a través del Silicio y por otro, a través del oxígeno. Los valores de la componente dispersiva son cero, lo que es lógico al ser superficies polares y presentar un 0% de superficie apolar según los



cálculos que hemos realizado. Al ser polar el 100% de la superficie, no presentará componente dispersiva ya que es el indicador de la energía derivada de la componente apolar de la superficie.

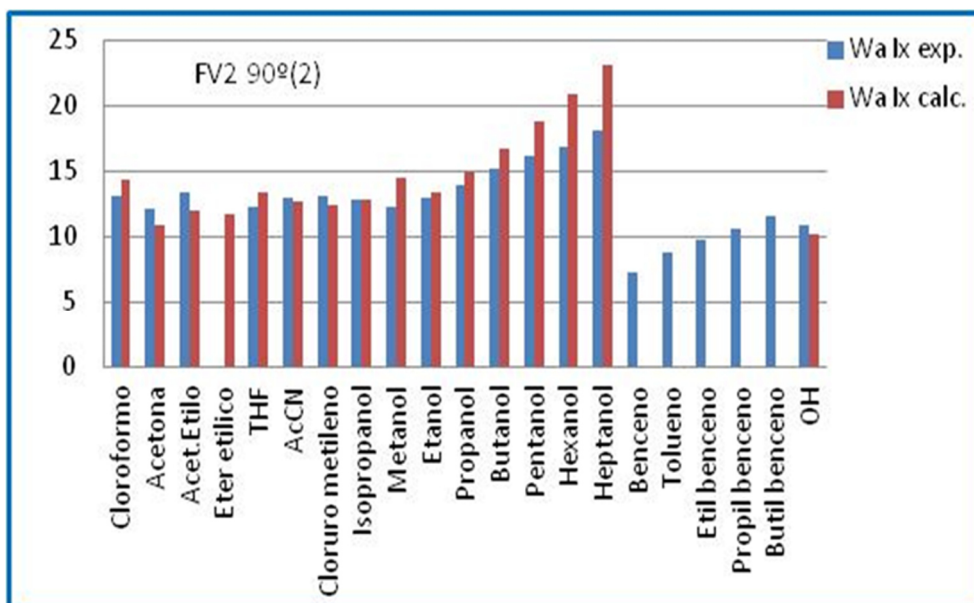
Analizando los valores de K_a y K_b se ve que las superficies son predominantemente básicas, lo que es lógico por la naturaleza de la fibra, pero además se observa que el valor de K_a y K_b de la FV2 es prácticamente el doble, en todos los casos, que los valores de las dos fibras con sizing. Esto también es lógico, ya que la función del sizing es la de proteger a la fibra y tapar los poros para evitar interacciones con la humedad y, por tanto, tendrá una menor reactividad que la fibra pura. Por esta misma razón, la energía total será mayor en FV2 que en las otras dos fibras.

La columna FV3 apenas presenta variación en los valores de London porque el sizing no adsorbe agua y los únicos puntos activos que hay son los del propio sizing y este está diseñado precisamente para evitar interacciones de la fibra con el entorno, además de proporcionarle propiedades mecánicas, con lo que suele ser bastante inerte.

La columna FVSZ1, lógicamente tiene la misma tendencia que la FV3, ya que es el mismo material, pero para una columna de longitud el doble que la anterior. Se observa, no obstante, que los valores de K_a para FV3 son superiores, mientras que los de K_b son inferiores. Esto puede ser debido a que las fibras no sean exactamente las mismas o no sean del mismo lote, ya que la longitud de la fibra no debe afectar a los resultados.

En la figura 36 está representada la comparativa de los valores de energía teóricos y los obtenidos experimentalmente para los tres tipos de fibra ensayados.

36.a.



36.b.

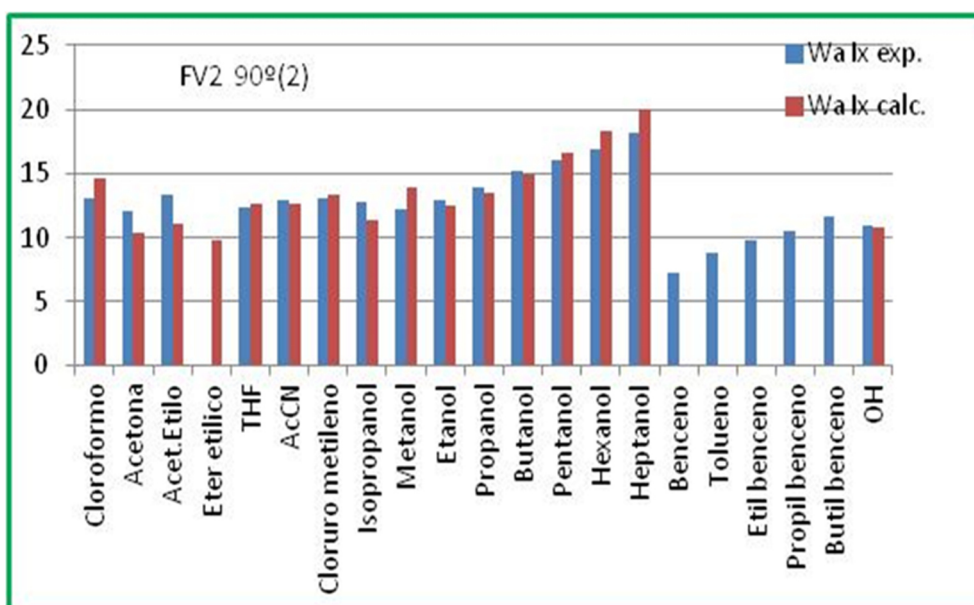
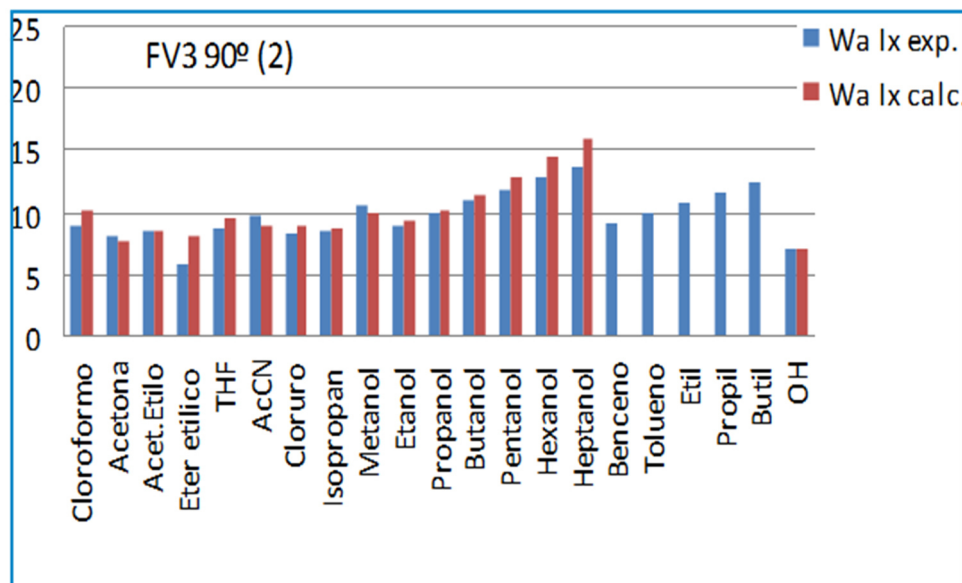


Figura 36. a,b Comparativa entre valores teóricos y experimentales para la fibra de vidrio (FV2).

En este caso, parece que los valores de los últimos alcoholes de la serie para el método de Riddle – Fowkes (recuadro azul), presentan una diferencia bastante apreciable entre teóricos y experimentales, además los calculados presentan valores más altos que los calculados por el método de Gutmann (recuadro verde). Por otro lado, con el método de Gutmann se ajustan mejor los valores teóricos y experimentales. Esto está en consonancia con los valores obtenidos para la energía superficial, ya que, como hemos indicado, los valores obtenidos utilizando los datos de Riddle, también son mayores que los obtenidos según Guttman.

36.c.



36.d.

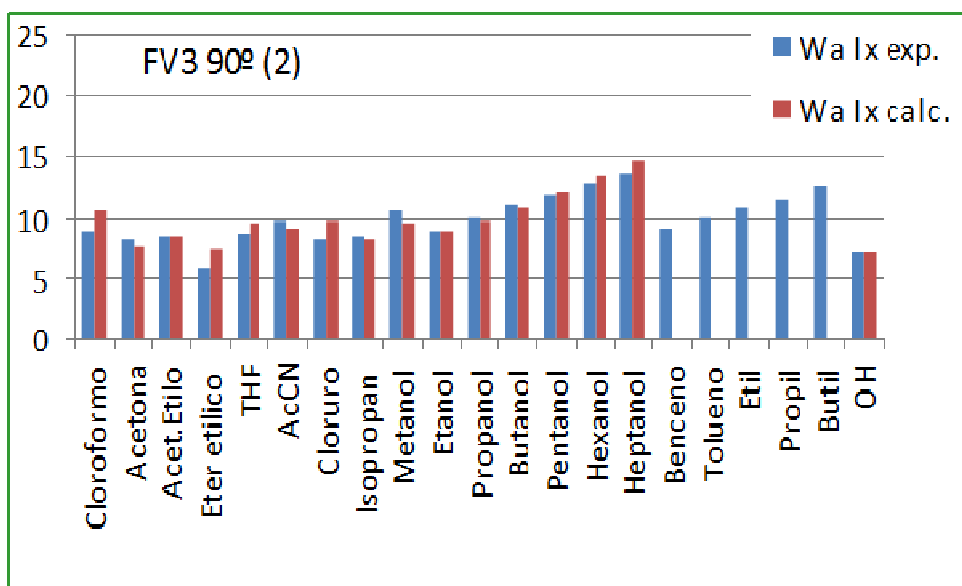
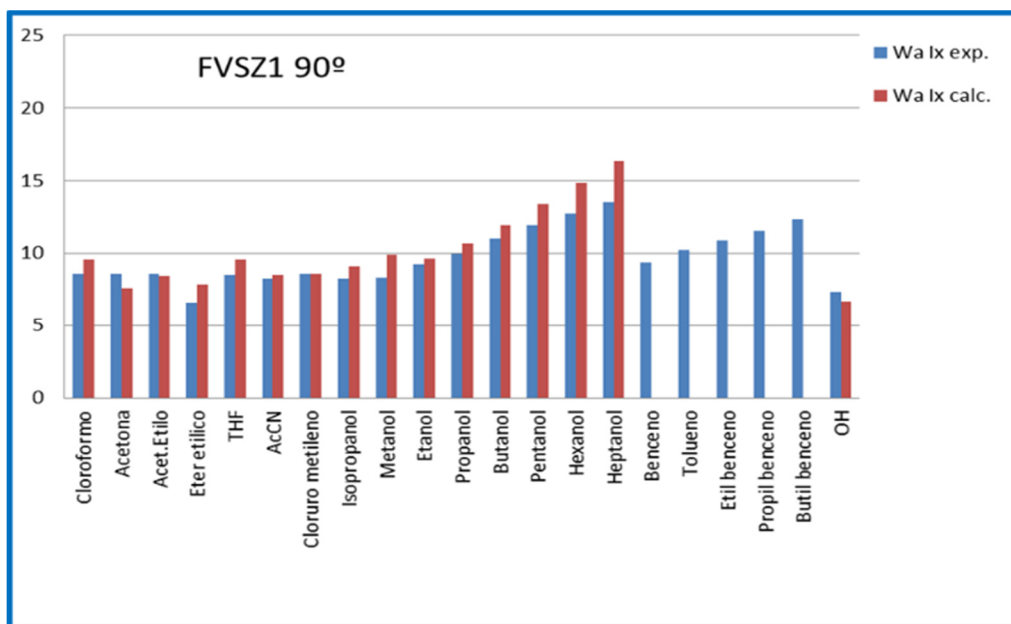


Figura 36.c,d. Comparativa entre valores teóricos y experimentales para la fibra de vidrio (FV3).

Esta columna y la FVSZ presentan una menor energía superficial, como es lógico, debido a que el sizing hace menos reactiva la superficie, como veíamos en los valores de la tabla 20 y los valores teóricos y experimentales son más coincidentes que en el primer caso, aunque se siguen viendo valores superiores según Riddle que según Guttman. Según esto, parece que los datos de Guttman se ajustan más a los valores experimentales. En concreto el acetato de etilo, los alcoholes del etanol al pentano y el radical -OH, la concordancia entre los datos es prácticamente total, sobre todo en el caso de Guttmann. Esto puede ser debido a la afinidad

de esta columna a formar puentes de hidrógeno, como veremos en el apartado siguiente de los enlaces por puentes de hidrógeno, la columna FV3 es una de las que mayor afinidad tiene para formar puentes de hidrógeno como se verá en la tabla 25.

36.e.



36.f.

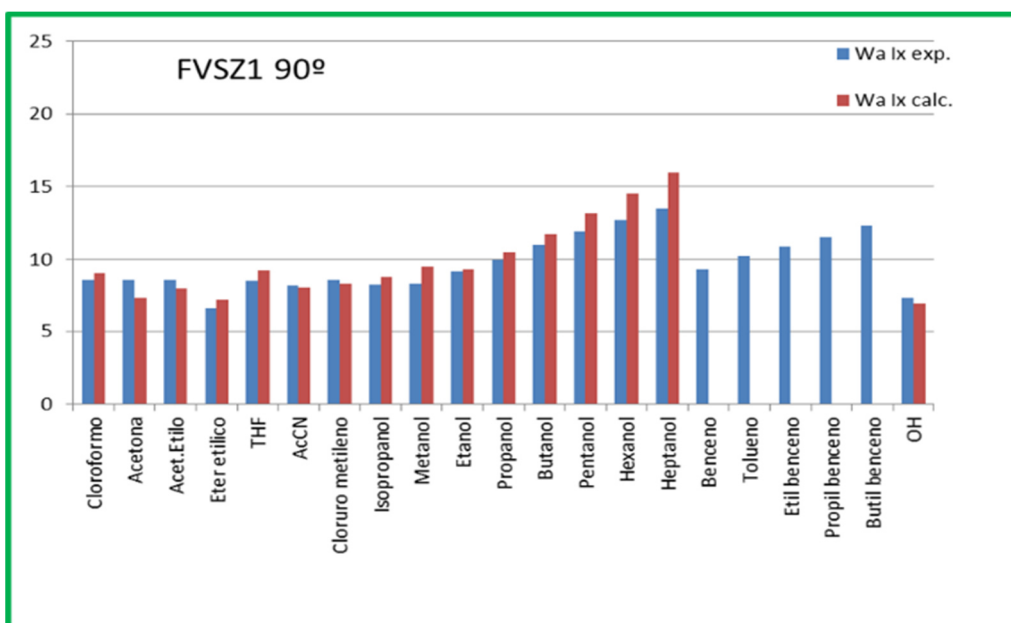


Figura 36. Comparativa entre valores teóricos y experimentales para la fibra de vidrio.

Como cabía esperar, los valores de la fibra sin sizing son mayores que las que tienen sizing y entre estas dos últimas, la FVSZ1 presenta mayor valor de energía superficial que la FV3, puede ser debido a que las fibras pertenecieran a lotes distintos y que no tengan exactamente



el mismo sizing. Para la mayoría de las sondas los valores teóricos y experimentales se siguen ajustando bastante. Los valores parecen más dispersos en la columna de vidrio puro que en las dos con sizing, probablemente porque al ser una superficie más reactiva siempre podrá tener más puntos activos de los previstos porque reaccione con algún compuesto que no tendrá en cuenta el método teórico. Por el contrario, la superficie de las muestras con sizing es mucho más estable y presenta una reactividad menor, por eso los valores teóricos y experimentales son más parecidos

7.4 CARACTERIZACIÓN DE BOLAS DE VIDRIO

Hemos estudiado bolas de vidrio que posteriormente han sido tratadas, en primer lugar, unos 100 μ l de trietoxi amino xilano a 90° y 100°. A continuación, lavada con cloruro de metileno hasta que deja de salir espuma por la base de la columna. De esta forma añadimos grupos -NH a la superficie del vidrio (BVNH). La columna BVFen son bolas de vidrio recubiertas de resina fenólica R954-2A.

Las bolas de vidrio tendrán un comportamiento, en general, igual al de las fibras de vidrio, ya que independientemente de la forma, la superficie será la misma en ambos estados, también es sílice con distintos elementos, aunque con una mucho mayor superficie específica en las bolas que en las fibras. Por tanto, es aplicable todo lo dicho en el apartado anterior.

Al añadir la resina fenólica, será esta la superficie de contacto, con lo que los puntos activos de reacción serán los radicales de la resina, que se pueden ver en la fig. 37.

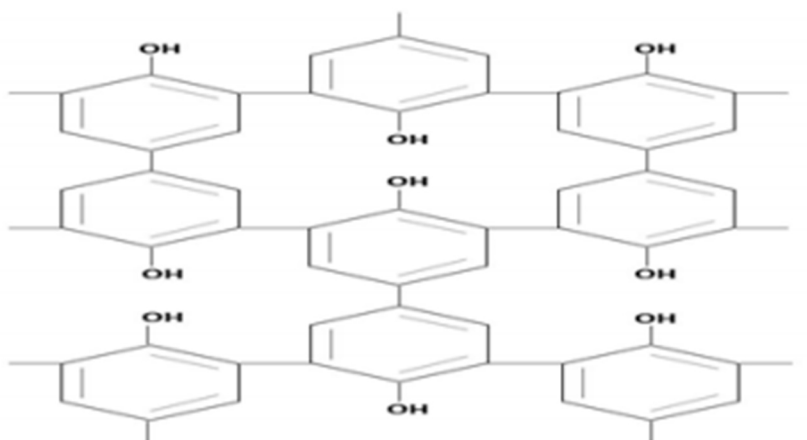


Figura 37. Estructura de la resina fenólica

La resina fenólica se obtiene a partir de la reacción entre fenol y formaldehído según la figura 38.

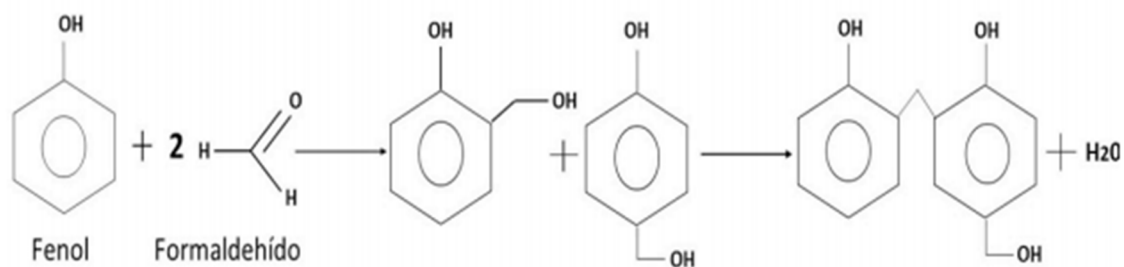


Figura 38. Obtención de resina fenólica a partir de fenol y formaldehído.

En la tabla 21 se pueden observar los valores de energía superficial obtenidos para estas columnas.

Los principales responsables de las interacciones entre refuerzo y matriz serán los grupos –OH del fenol, aunque los anillos bencénicos también podrán producir interacciones π .

Tabla 21. Resultados de energía superficial obtenidos para las bolas de vidrio.

Material	Riddle-Fowkes						
	mJ/m ²						
	máx. London	γ _s ^d	K _A	K _B	Energía total	% Apolar	% Polar
PE	35	35	0	0	35	100	0
BV 90°	24	0	13	252	265	0	100
BV-NH 90°	38	0	9	251	260	0	100
BV-Fen 40°	30	4	31	97	132	3	97
BV-Fen 50°	33	5	16	144	165	3	97
BV-Fen 60°	34	3	36	120	159	2	98
BV-Fen 70°	33	4	44	97	145	3	97
BV-Fen 80°	40	5	45	125	175	3	97

Material	Gutmann						
	mJ/m²						
	máx. London	γ_s^d	K _A	K _B	Energía total	% Apolar	% Polar
PE	35	35	0	0	35	100	0
BV 90°	24	16	2	145	164	10	90
BV-NH 90°	38	13	0	146	159	8	92
BV-Fen 40°	30	22	11	55	88	25	75
BV-Fen 50°	33	27	0	70	97	28	72
BV-Fen 60°	34	34	2	58	94	36	64
BV-Fen 70°	33	20	11	69	100	20	80
BV-Fen 80°	40	17	35	81	133	13	87

Las bolas de vidrio limpias presentan un carácter prácticamente 100% polar y se comporta prácticamente igual que las fibras de vidrio puras. Al añadirle grupos –NH a la superficie, aumenta la componente de London, lo que indica mayor cantidad de puntos activos en la superficie, pero disminuye la energía superficial, aunque la diferencia es pequeña y se puede considerar que la energía superficial prácticamente no ha variado al tratar la superficie de las bolas de vidrio con grupos -NH. Esto puede ser debido a que la reactividad del vidrio es muy similar a la del radical amino, ambos son fuertemente polares y presentan carácter básico. Al tener propiedades similares, el sustituir un punto activo de vidrio por uno de –NH no va a afectar apenas a la energía superficial del material. El grado de reacción que hemos conseguido con este tratamiento es muy bajo.

Al añadir la resina fenólica, tenemos una capa orgánica que le da un carácter más apolar a la superficie. En cualquier caso hay un aumento de K_a respecto a las bolas de vidrio limpias y una disminución de K_b, siendo la energía superficial total menor en las bolas fenólicas que en las limpias. El aumento de K_a es muy significativo respecto al vidrio puro, como cabe esperar debido al carácter más ácido de la resina fenólica respecto al vidrio, pero la disminución de K_b no es tanto como debería de ser si fuera únicamente resina, esto nos indica que probablemente haya mucha superficie de vidrio sin cubrir y de ahí el valor de K_b siga siendo mayor que el K_a a pesar del carácter ácido que debería de presentar la superficie de la resina fenólica. Lo mismo ocurre con el carácter apolar de la superficie, aumenta pero no tanto como cabría esperar, por tanto probablemente el vidrio no se ha impregnado en su totalidad, quedando una parte importante sin recubrir.

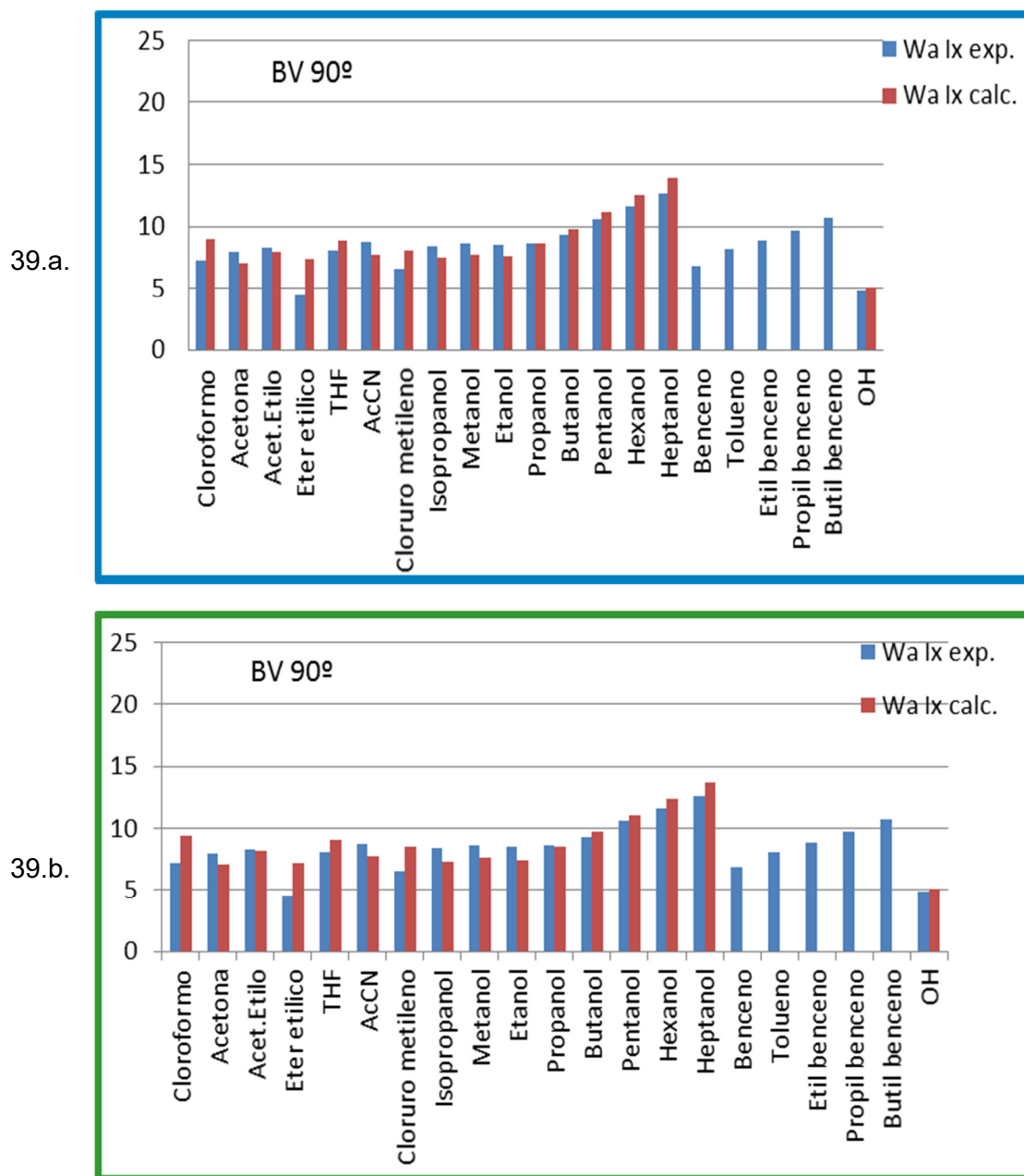


Figura 39.a,b. Comparativa entre valores teóricos y experimentales para las bolas de vidrio.

En este caso, una vez más, la serie de los n- alcoholes son los que mejor se ajustan a los valores experimentales, especialmente el del radical –OH, lo que no hace sino reforzar nuestra propuesta de utilizar esta serie como patrón. Los valores del éter salen muy dispares, probablemente debido a su alta volatilidad y a que trabajamos en el límite de detección del detector.

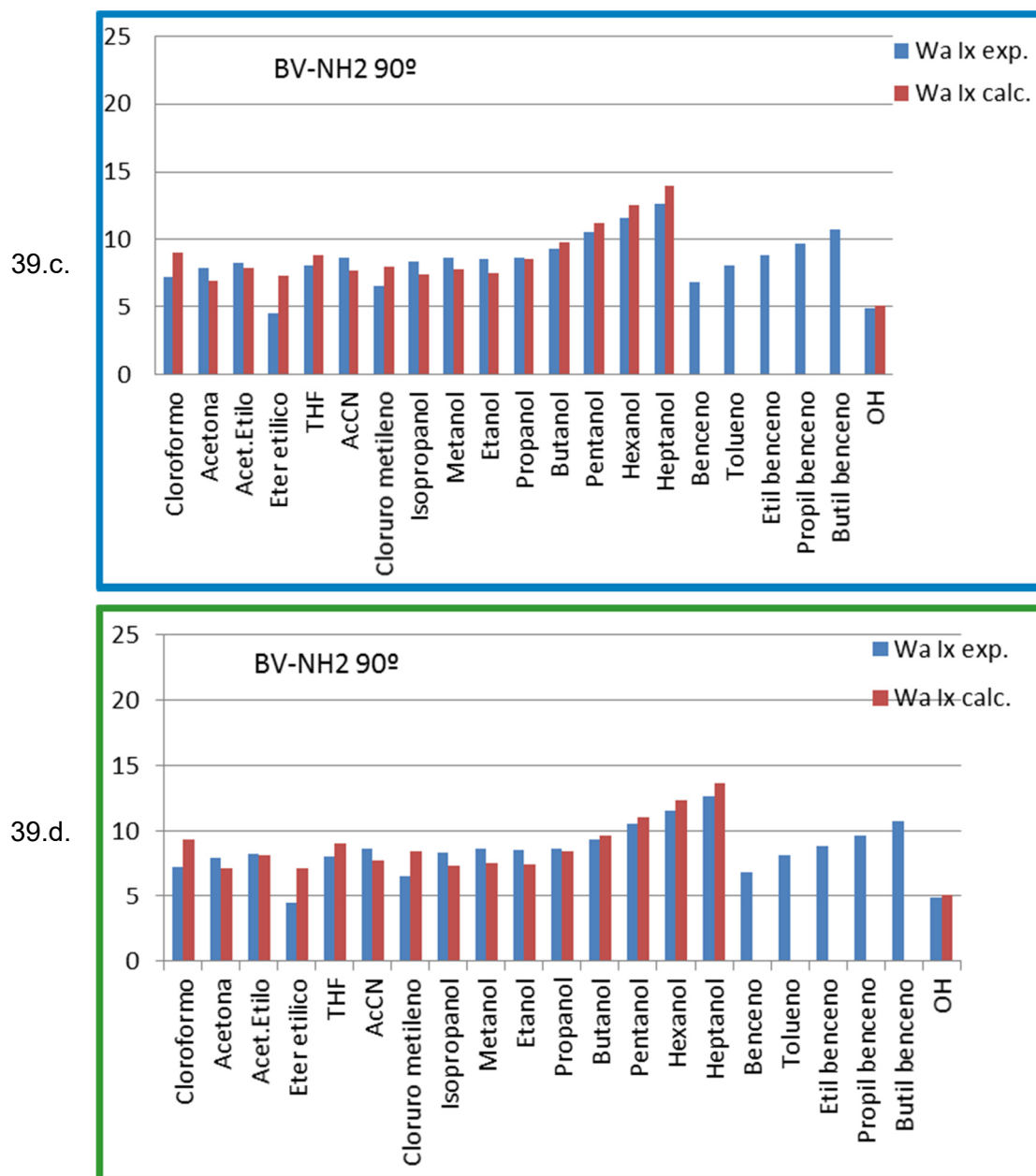


Figura 39.c,d. Comparativa entre valores teóricos y experimentales para las bolas de vidrio.

En este caso los valores son prácticamente iguales que los de las bolas de vidrio limpias, por tanto, el tratamiento superficial no ha debido de afectar excesivamente a la reactividad de la superficie, cosa que ya habíamos detectado al comentar los valores de la tabla 21.

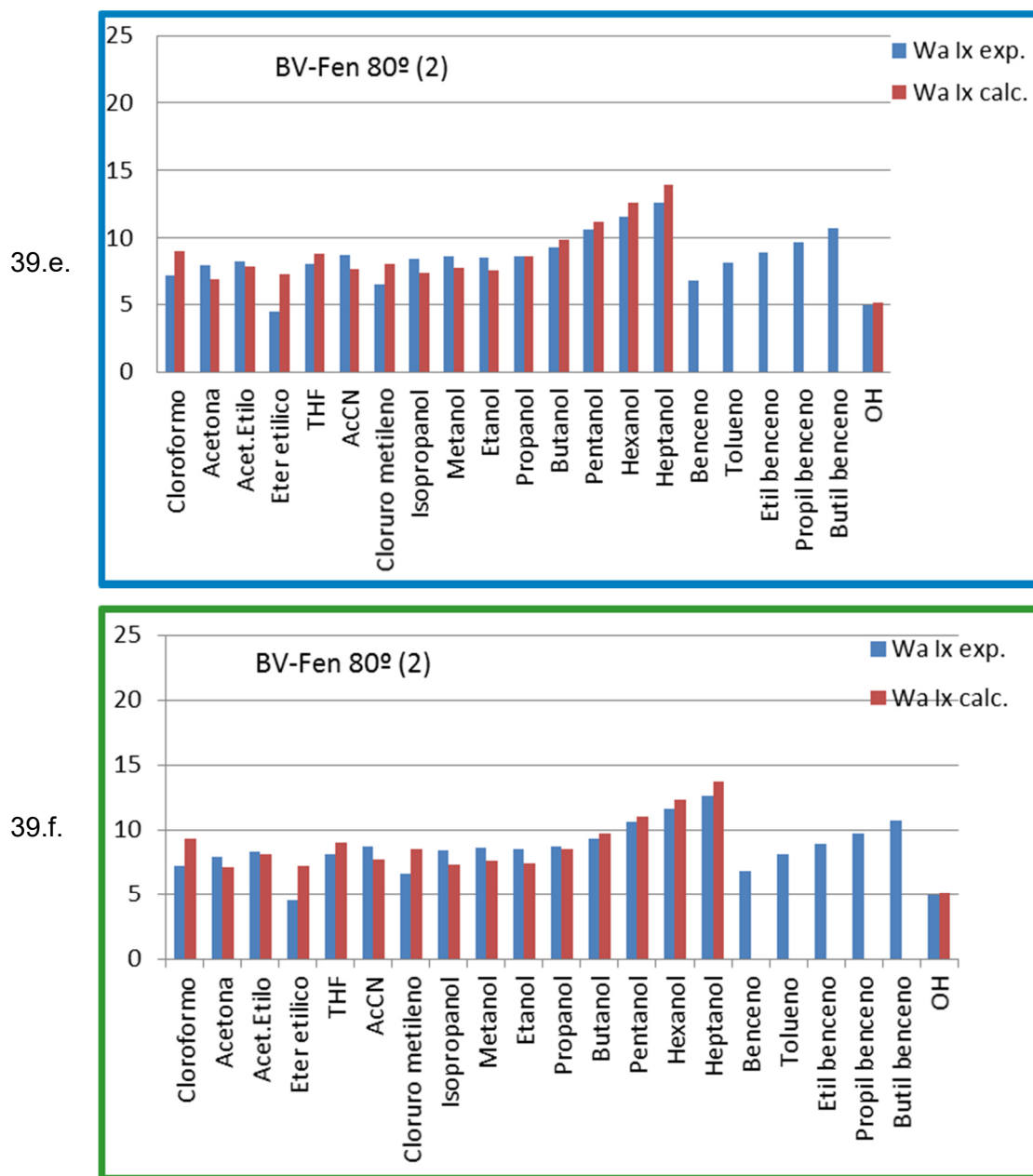


Figura 39. Comparativa entre valores teóricos y experimentales para las bolas de vidrio.

Las tres columnas distintas muestran prácticamente los mismos valores, como cabría esperar a la vista de los valores presentados en la tabla 26. Los ajustes teóricos y experimentales están dentro de un rango bastante aceptable, si exceptuamos el éter etílico.



7.5 CARACTERIZACIÓN DEL COBRE

Hemos abordado el estudio de este cobre electrolítico, buscando una posible interacción específica entre los fenil derivados y la superficie del metal, dado que el radical fenilo presenta una nube electrónica deslocalizada que debería de interactuar con un material metálico. El cobre utilizado en este trabajo, es cobre electrolítico de alta pureza (99,99%), introducido dentro de una columna cromatográfica, tratado con HCl y lavado con agua y acetona. Posteriormente se conectó al cromatógrafo a 120°C y 2,2 ml/min para eliminar los posibles restos generados en el tratamiento.

El cobre metálico tiende a ceder electrones debido a que su estructura electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ y en la última capa presenta un orbital s semilleno, lo que hace que tenga más carácter básico, por ello el valor de K_b es mayor. Aunque debido también a ese orbital semilleno, puede captar un electrón para completar la capa, lo que le justifica también el carácter ácido que obtenemos de los resultados, aunque es menos probable y de ahí que presente menor carácter ácido. Por su bajo potencial de ionización, el electrón $4s^1$ tiende a perderse, formando el ion cobre (I), formándose también fácilmente el cobre (II), por pérdida de un electrón de la capa 3d.

Los enlaces metálicos interatómicos en cobre (con disposición cristalina cúbica central, Figura 40) se originan principalmente en la superposición de los estados electrónicos parcialmente ocupados. Estos enlaces son comparativamente débiles entre los metales de transición y no direccionales. El cobre pertenece al mismo grupo que metales nobles como como plata y oro en la tabla periódica, pero al contrario que ellos, sólo es químicamente inerte en condiciones libres de oxígeno, ya que reacciona lentamente con este formando óxidos, entre otros compuestos.

El cobre es especialmente resistente a la corrosión en comparación con otros metales, gracias a su capacidad para formar compuestos protectivos contra de la corrosión. Cuando se expone al aire, en su superficie se forman capas protectoras de óxido y sales básicas poco solubles, lo que estaría en consonancia con los valores de K_a y K_b . Los óxidos de cobre más habituales son el cuproso (Cu_2O) y cúprico (CuO). También se conoce una mezcla de óxido de cobre I y II, (Cu_4O_3), pero es un compuesto poco común.

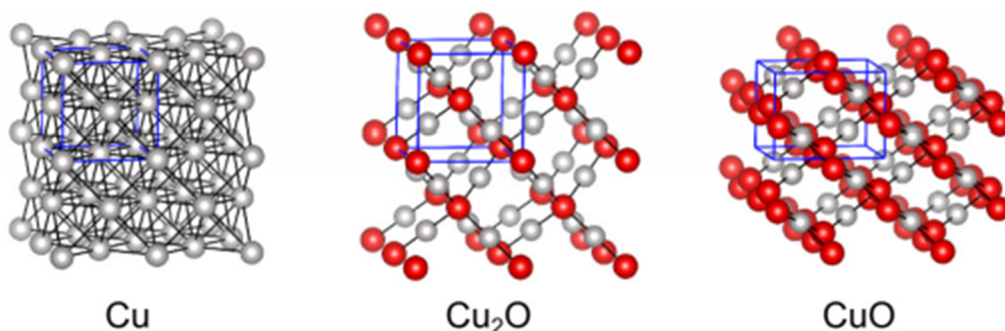
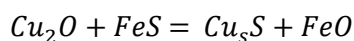
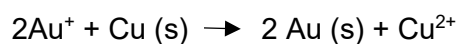


Figura 40. Estructura cristalina del cobre y sus óxidos.

El óxido cuproso tiene carácter básico y forma silicatos con la sílice, como $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Cu}_2\text{O}$ y reacciona en caliente con el sulfuro de hierro dando lugar a sulfuro de cobre:



Los enlaces Cu-O son iónicos en su mayor parte, pero tienen también un cierto carácter covalente. Las redes de Cu_2O están unidas por interacciones dispersivas débiles, aunque debido a la proximidad de los átomos de Cu^+ entre ellos, se le supone también carácter covalente. El cobre, en condiciones estándar, es menos noble que el oro, por lo que el Au^+ oxidará al cobre según



y en condiciones favorables para ello, el cobre puede presentar fenómenos de corrosión.

En la tabla 22 están reflejados los valores de energía superficial obtenidos para esta columna.

Tabla 22. Resultados de energía superficial obtenidos para el cobre.

Material	<i>Riddle-Fowkes</i>						
	mJ/m ²						
	máx. London	γ_s^d	K _A	K _B	Energía total	% Apolar	% Polar
PE	35	35	0	0	35	100	0
Cu 35°	23	0	34	100	134	0	100
Cu 40°	29	0	47	95	142	0	100
Cu 45°	27	0	40	92	132	0	100
Cu 60°	24	3	38	91	132	2	98

Material	<i>Gutmann</i>						
	mJ/m ²						
	máx. London	γ_s^d	K _A	K _B	Energía total	% Apolar	% Polar
PE	35	35	0	0	35	100	0
Cu 35°	23	0	29	95	124	0	100
Cu 40°	29	1	42	89	132	1	99
Cu 45°	27	0	37	87	125	0	100
Cu 60°	24	24	11	62	97	25	75

Contrariamente a lo que hemos observado en las columnas de vidrio y carbono al aumentar la temperatura, los valores de la componente de London apenas varían, por lo que se deduce que esta columna no tiene moléculas adsorbidas en su superficie que se eliminen a esas temperaturas. De los grupos superficiales se ve que es mayor el valor de Kb en todos los casos y la energía superficial total es más alta que la de un PE de referencia porque su polaridad es prácticamente total.

Si observamos los valores de Ka y Kb, veremos que el cobre tiene valores de Ka significativos, aunque los valores de Kb son prácticamente el doble de grandes. Estos valores indican que el cobre presente carácter anfótero. Como hemos dicho anteriormente, el cobre puede ceder su electrón de la capa 4d, incluso alguno de la 3d, por lo que justifica los resultados que dan

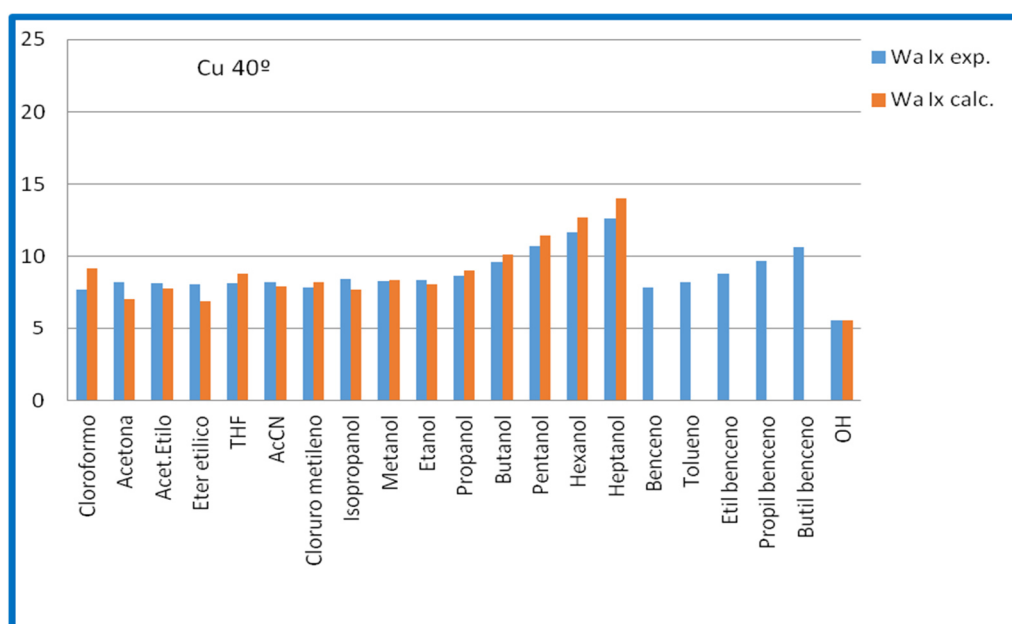
altos valores de K_b , pero como también hemos dicho, puede ganar un electrón para completar su capa 4d, con lo que presenta también carácter ácido.

En la columna de la componente dispersiva todos los resultados son cero, lo que es lógico ya que el cobre tiene una superficie totalmente polar, cosa que también está en consonancia con los resultados de las columnas finales.

Los valores de London son similares para todas las temperaturas, lo que indica que los puntos activos en la superficie son prácticamente iguales en todos los casos. Esto también puede explicarse por la capacidad del cobre para formar compuestos protectivos estables en su superficie y esos compuestos confieren a la superficie una estabilidad química que evita la variación de puntos activos.

En los gráficos de la figura 41 representamos de nuevo la comparativa de los valores de energía teóricos y los experimentales.

41.a.



41.b.

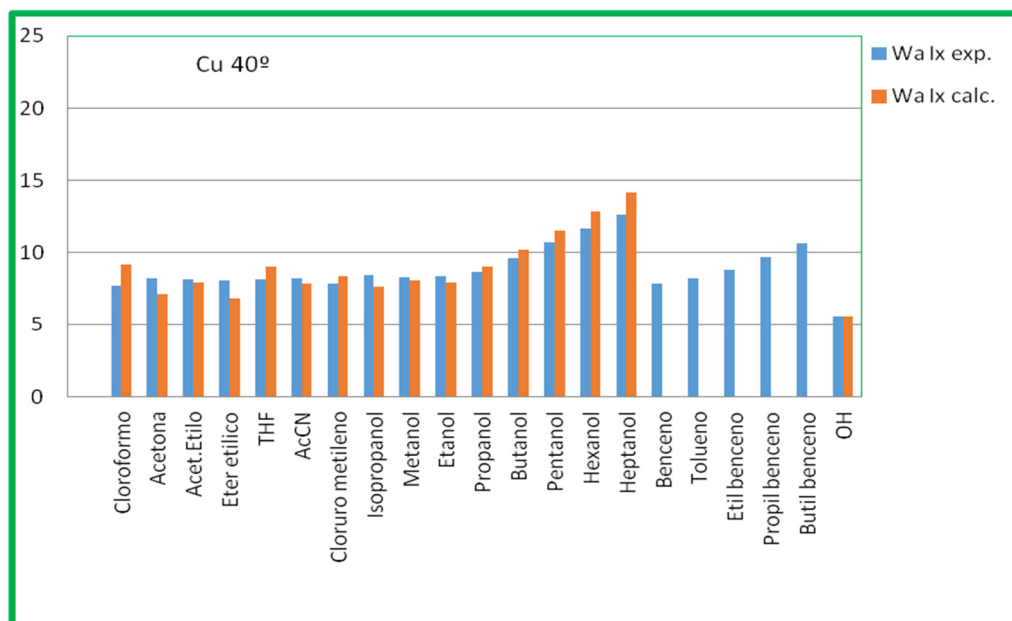


Figura 41. Comparativa entre valores teóricos y experimentales para el de cobre metálico.

Los resultados obtenidos para la columna de cobre son muy similares a los obtenidos por el resto de columnas. Los valores teóricos y experimentales continúan saliendo bastante parecidos y en el caso del radical –OH, la coincidencia es prácticamente total. Los valores de la serie de alquil bencenos no presentan diferencias significativas respecto al resto de columnas, como cabría esperar si predominaran los enlaces metálicos.

7.6 CARACTERIZACIÓN DE RESINA CIANOÉSTER

Hemos elegido una resina de este tipo para estudiarla con el objeto de poder cuantificar cómo sería la interacción de una resina con cada uno de los refuerzos estudiados.

El relleno de la columna es resina cianoester, impregnada sobre bolas de vidrio, obtenida por extracción de un preimpregnado comercial suministrado por la casa Hexcel, IM7/954-2, de fibra de carbono y matriz cianoéster. Se extrajo con THF en baño de ultrasonidos a temperatura ambiente. De la resina se puede esperar un comportamiento predominantemente básico, debido a sus grupos funcionales, pero al estar depositada sobre bolas de vidrio, estas tienen carácter ácido en la superficie, por lo que a priori, deberíamos obtener un compromiso entre comportamiento ácido y básico.

Tabla 23. Resultados de energía superficial obtenidos para la resina cianoéster.

Material	Riddle-Fowkes						
	mJ/m2						
	máx. London	γ_s^d	KA	KB	Energía total	% Apolar	% Polar
PE	35	35	0	0	35	100	0
CYAN 50°C	34	0	69	86	155	0	100
CYAN 55°C	37	1	56	105	162	1	99
CYAN 60°C	35	0	72	91	163	0	100
CYAN 65°C	33	0	72	87	159	0	100
CYAN 70°C	35	0	73	85	158	0	100

Material	Gutmann						
	mJ/m2						
	máx. London	γ_s^d	KA	KB	Energía total	% Apolar	% Polar
PE	35	35	0	0	35	100	0
CYAN 50°C	34	0	74	81	155	0	100
CYAN 55°C	37	1	57	105	163	1	99
CYAN 60°C	35	0	76	86	163	0	100
CYAN 65°C	33	0	77	82	159	0	100
CYAN 70°C	35	0	79	77	156	0	100

Los valores de London son prácticamente iguales para todas las temperaturas, así como las energías superficiales, esto indica que es una superficie estable y varía muy poco la reactividad con la temperatura, con lo que será un material apropiado, en ese aspecto al menos, para utilizar como matriz en materiales compuestos, ya que sus propiedades superficiales varían poco con la temperatura.

La superficie es 100% polar, por eso la componente dispersiva es cero en todos los casos. En cuanto al carácter ácido-base de esta resina, se puede ver que los valores de Ka y Kb son muy similares, siendo ligeramente superiores los de Kb, por lo que se puede concluir que esta resina cianoéster tendrá carácter anfótero con una cantidad algo mayor de puntos básicos respecto a los ácidos. Los grupos funcionales en la resina cianoéster son anillos de triazina, grupos éter y bifenoles sustituidos, como se puede ver en la figura 42, por lo que se puede esperar una alta componente básica. Por otro lado, al estar depositada sobre vidrio con grupos SiOH, le dará a la columna carácter ácido. Esto también será beneficioso en el caso de trabajar como matriz en un material compuesto, puesto que podrá tener reacciones tanto ácidas como básicas, lo que dará un mayor abanico de posibilidades a la hora de interactuar con los refuerzos. Esto concuerda con lo que hemos indicado anteriormente: se obtiene una superficie total en la que cada uno de sus componentes (bolas de vidrio y resina cianoéster) aporta su carácter ácido-básico para obtener una mezcla de ambos.

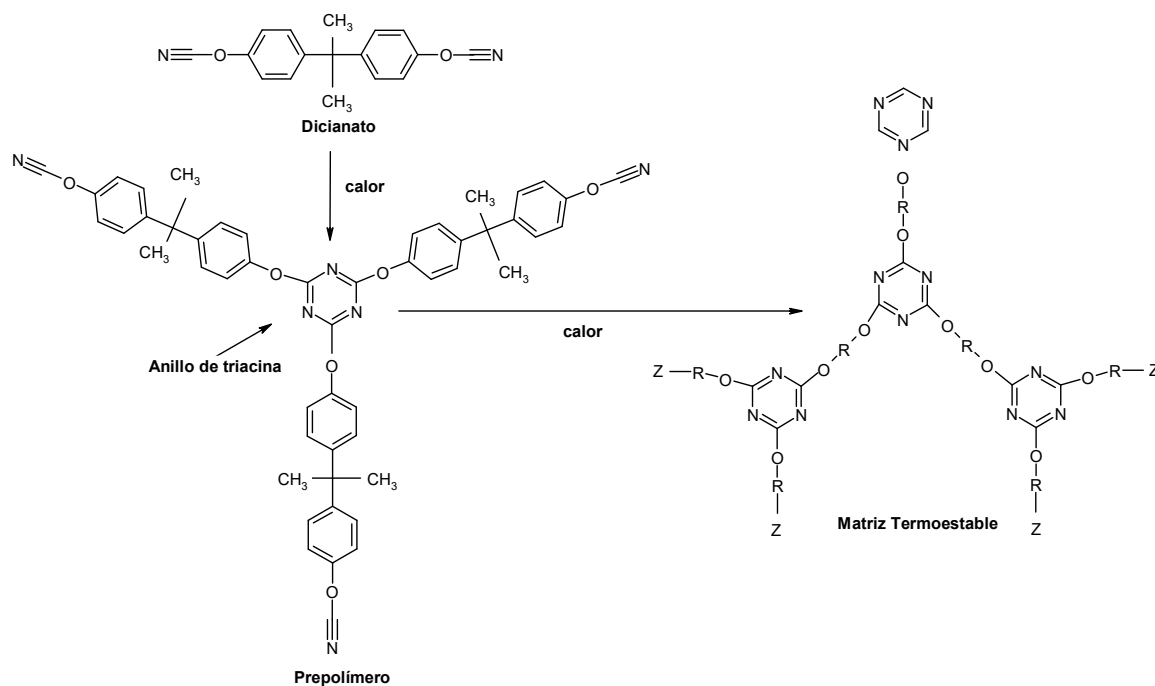
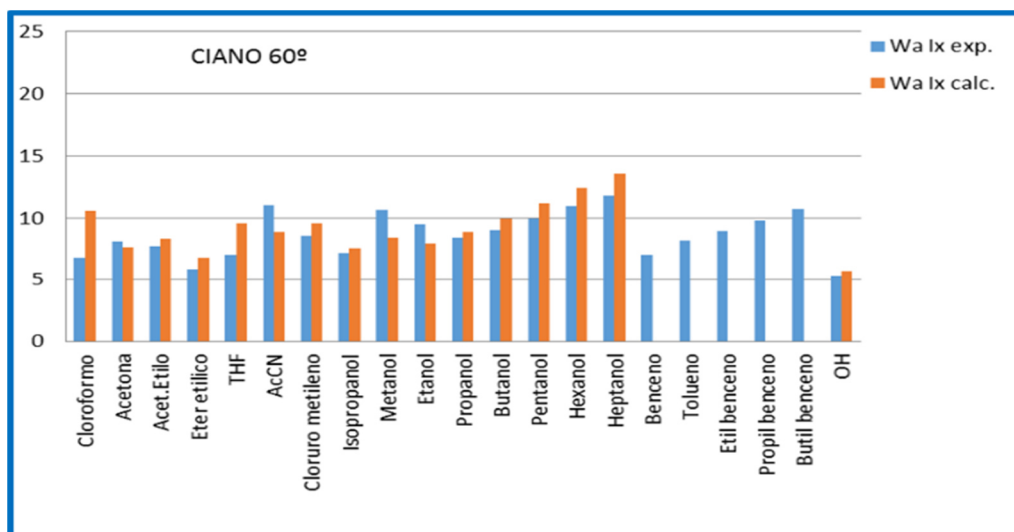


Figura 42. Reacción de curado para una resina cianoéster.

La adsorción y desorción de humedad es un proceso reversible para laminado epoxi, pero en el caso de los ciano-éster no se cumple necesariamente. Se ha observado que bajo ciertas condiciones las ciano-éster pueden retener la humedad después del secado. Esta retención es debida a enlaces químicos y no a efectos físicos. Eso se atribuye a la reticulación incompleta y al tipo de catalizador usado en la formulación de la resina. Como estamos trabajando a una temperatura máxima de 70°, es posible que la resina tenga humedad adsorbida.

43.a.



43.b.

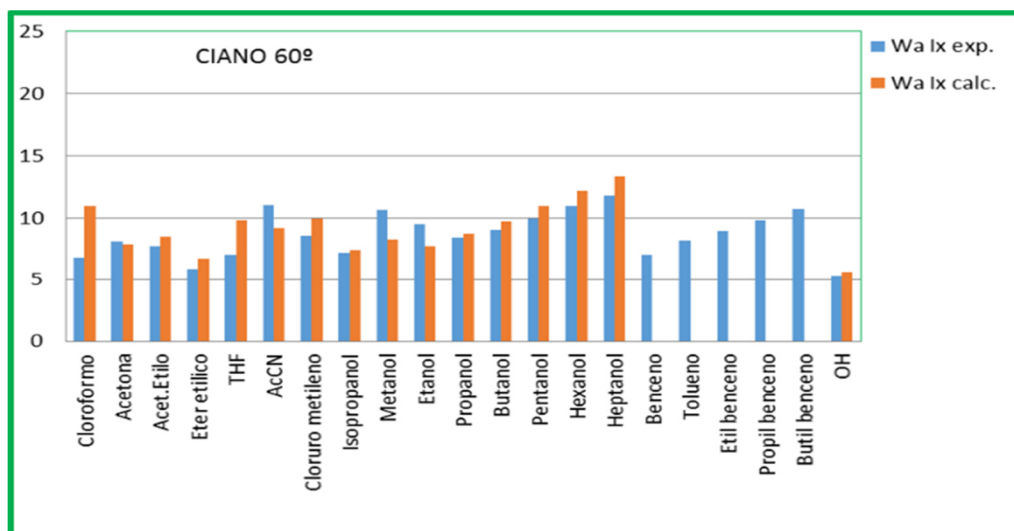


Figura 43. Comparativa entre valores teóricos y experimentales para la resina cianoéster.

En este caso, la tabla presenta mayores diferencias entre los valores teóricos y experimentales, probablemente porque estamos tomando los datos de la resina cianoéster para hacer los cálculos, cuando lo que realmente tenemos superficialmente es una mezcla de bolas de vidrio y resina, y lo que lo que calculamos sería para una superficie teórica que fuera 100% resina.

7.7 ESTIMACIÓN DE INTERACCIONES ENTRE REFUERZOS ESTUDIADOS Y MATRIZ CIANOÉSTER

Con los datos obtenidos de los distintos materiales hacemos el ejercicio de estimación de interacción de los refuerzos estudiados con la resina cianoéster que actuaría como matriz en un posible material compuesto. Este cálculo lo hacemos únicamente con las interacciones de Keesom ácido-base que serían las predominantes en todos los sistemas, sin tener en cuenta las interacciones de London.

De esta forma podemos estimar la interacción refuerzo-matriz que tendría lugar en la interfase. El valor de la interacción estimada se obtiene aplicando la siguiente ecuación:

$$Int.estimada = KaRefuerzo * KbMatriz + KbRefuerzo * KaMatriz \quad (45)$$

Y los resultados obtenidos están representados en la tabla 24.

Tabla 24. Cálculo de interacciones refuerzo-matriz cianoéster en J/m².

	Riddle-Fowkes (J/m ²)		Gutmann (J/m ²)
Columna	Interacción estimada	Columna	Interacción estimada
DOX 90°	28,6	DOX 90°	29,4
AS4 (160) 90°	22,3	FV2 90°	18,1
FV2 90°	22,2	FVSZ 90°	12,8
BV 90°	19,5	AS4 (160) 90°	12,6
BVNH 90°	19,1	BV 90°	11,6
AS4 (60-70) 60°	14,5	BVNH 90°	11,5
FVSZ 90°	13,2	BVFe 80°	9,1
BVFe 80°	13	FV3 90°	8,5
FV3 90°	10,5	AS4 (60-70) 60°	7,5
Cu 60°	9,9	Cu 60°	5,7

En la tabla 29 hemos ordenado ambos métodos de mayor a menor y en los dos casos se puede observar que el refuerzo que presenta mayor afinidad por la matriz es la fibra de carbono DOX y el que menor, el Cu como cabría esperar. Esto implica que a la hora de diseñar un material compuesto en el que se utilice como matriz una resina cianoéster, la fibra de



carbono oxidada, sería, a priori, la que daría lugar a una interfase con mayor afinidad entre refuerzo y matriz y por tanto, una interfase más estable. Como indicamos en la parte teórica, la interfase es la responsable de transmitir las cargas entre refuerzo y matriz y determina las propiedades mecánicas del material compuesto y la estabilidad del mismo, por tanto, una interfase más estable dará lugar a un material compuesto con mejores propiedades. Siguiendo el mismo razonamiento, se podría decir que el cobre presenta una afinidad muy baja y daría lugar a un material de no muy buenas propiedades.

En el caso de las bolas de vidrio, podemos observar que entre las bolas limpias y las aminadas, apenas hay diferencia y esto está en concordancia con lo que decíamos anteriormente, ya que aunque el $-NH$ aumenta los puntos activos, el cálculo de energía superficial total da prácticamente igual en ambos casos. Esto puede ser debido a que el grupo amino presente la misma actividad que el vidrio y lo único que hacemos al añadir grupos $-NH$ es sustituir un punto activo, por otro con prácticamente la misma actividad. Sin embargo la resina fenólica depositada sobre las bolas de vidrio, reduce drásticamente la afinidad, ya que lo que realmente vamos a tener en superficie es un porcentaje muy alto de resina fenólica, con un carácter mucho más apolar que las bolas de vidrio y por tanto, lo que hacemos es tapar los puntos activos del vidrio, con resina mucho menos activa que el propio vidrio. Estamos “apantallando” los puntos activos del vidrio.

Estudiando los datos de las fibras de vidrio, se puede observar que mientras las fibras con sizing (FV3 Y FVSZ) presentan unos valores muy similares, la FV2, a la que se le quitó el sizing, presenta unos valores bastante superiores a las otras dos muestras. Esto es lógico ya que una de las funciones del sizing es evitar que la fibra interaccione con el entorno, mientras la FV2 es vidrio desnudo. Al quitar el sizing lo que estamos haciendo es el efecto contrario al caso anterior de las bolas con resina encima, ahora lo que estamos haciendo es “desnudar” el vidrio y dejar libres los puntos activos de la fibra de vidrio.



8 OTRAS INTERACCIONES ESPECÍFICAS

Como hemos indicado en el punto 5, uno de los objetivos de esta tesis es proponer el uso de las series de n alcoholes y alquil bencenos como sondas para el cálculo de las posibles interacciones de la superficie de un material mediante puentes de hidrógeno y enlaces π . A continuación, presentaremos los resultados obtenidos para este tipo de enlaces a partir de las premisas propuestas.

8.1 POR PUENTES DE HIDRÓGENO

La serie de alcoholes presenta una interacción producida por la cadena alquílica y otra por el grupo $-OH$ presente en la misma. Inyectados en columnas de PE, que es la columna apolar de referencia para nosotros y no es capaz de formar puentes de hidrógeno, podemos observar la interacción de Debye del dipolo $-OH$ en los distintos términos de la serie homóloga. Observamos que, desde el propanol hasta el heptanol, la interacción del dipolo $-OH$ es la misma. Los dos primeros términos de la serie presentan una interacción algo mayor, ligeramente superior en el etanol y algo más significativa en el metanol. La explicación es que el efecto inductivo de los tres C-H del metanol provocan un desplazamiento de los electrones hacia el dipolo $-OH$ haciendo que éste tenga un momento dipolar algo mayor que el resto de la serie. En el etanol, este efecto es apenas perceptible por la lejanía del grupo CH_3 respecto al $-OH$. En el resto de los miembros de la serie este efecto es imperceptible. Esto se traduce en retenciones de la serie homóloga sobre PE como la que muestra la figura 23 anteriormente nombrada.

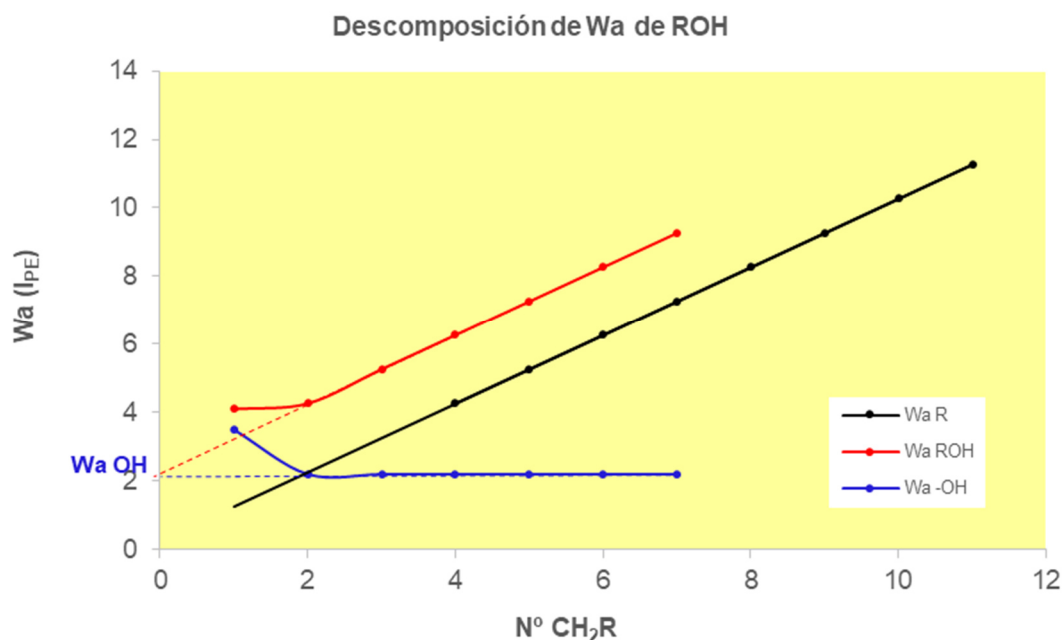
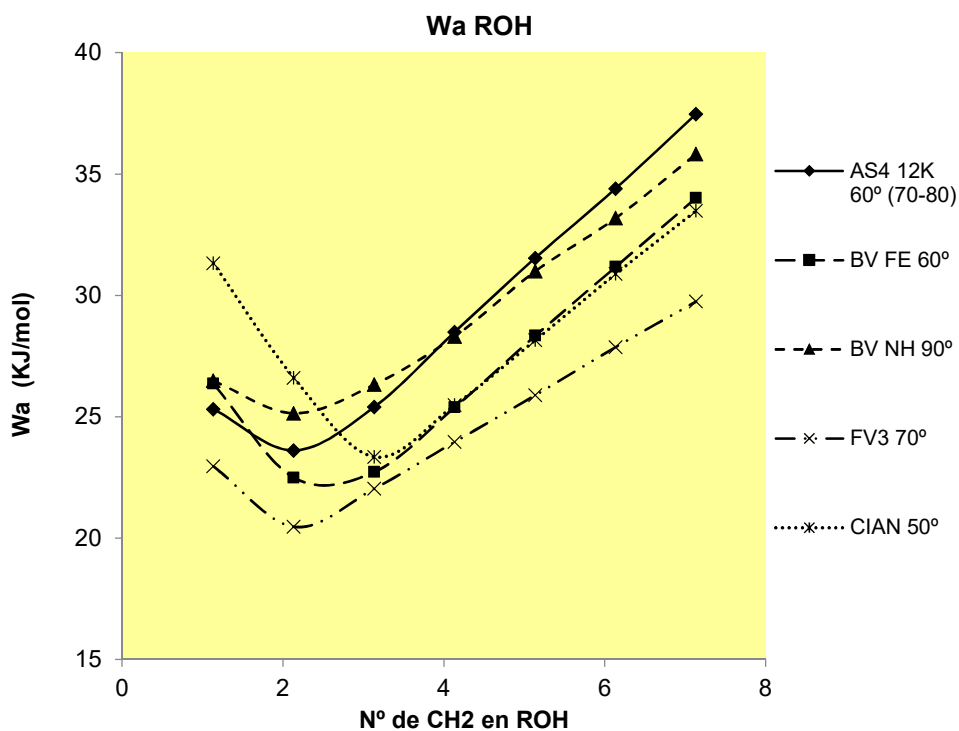


Figura 23. Descomposición de la energía libre de adsorción de la serie ROH sobre PE.

Los valores de W_a OH representan las interacciones de Debye del dipolo $-OH$ sobre PE. En el gráfico es como si a cada alcohol (línea roja) le “quitáramos” la parte alquílica $-R$ (línea negra) y dejáramos sólo la interacción del radical $-OH$ en cada uno de los miembros de la serie (línea azul). Si representamos W_a OH en distintas columnas, este valor comprenderá interacciones Keesom e interacciones de Debye del $-OH$ sobre una superficie polar. Si esa columna es capaz de formar puentes de H, observaremos valores muy superiores en los dos, tres e incluso cuatro primeros miembros de la serie homóloga de los alcoholes, por tanto la recta presentará dos pendientes y será indicativo de la presencia de puentes de hidrógeno en los casos en que se produzca este cambio de pendiente en los primeros términos de la serie.

Si representamos los valores de la energía de adsorción de la serie homóloga $R-OH$ en las distintas columnas, obtenemos la figura 44. Hemos representado estos resultados en dos gráficos distintos para evitar que haya muchas curvas en una misma representación, aunque en realidad deberían ir todos en la misma gráfica. En la gráfica 44.a. presentamos los materiales con interacciones por puentes de hidrógeno evidentes y en la 44.b. los que no.

44.a.



44.b.

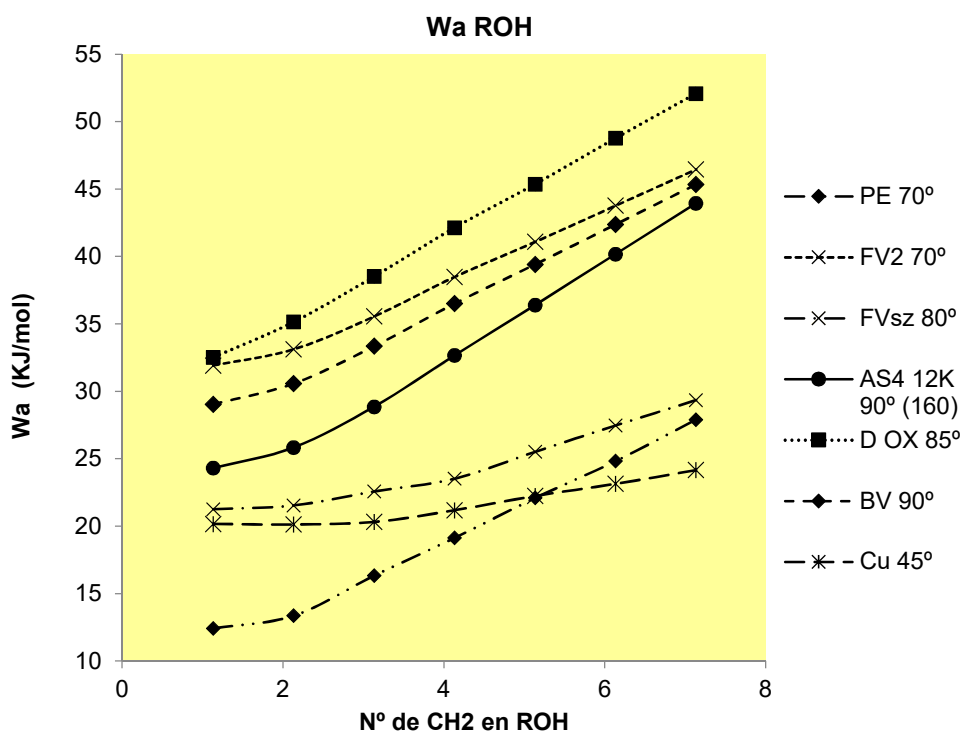


Figura 44. Representación de energía de adsorción de la serie ROH en las columnas a estudio en kJ/mol.

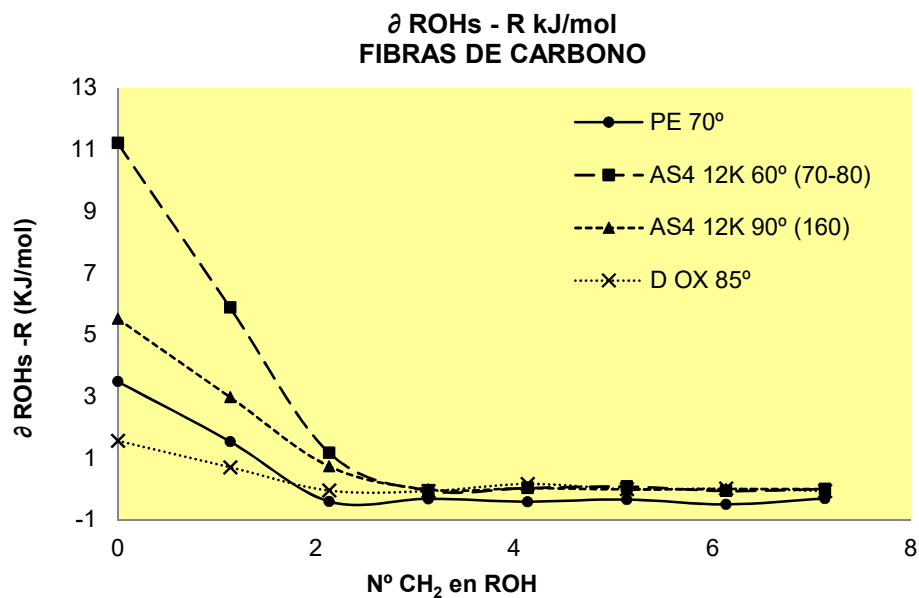


De estas gráficas podemos deducir que las columnas BVFe, BVNH, FV3, CIAN y AS4 acondicionada a baja temperatura, representadas en el gráfico 44.a, presentan interacciones debidas a la formación de puentes de hidrógeno ya que los primeros términos de la serie homóloga ROH presentan una pendiente manifiestamente diferente del resto de la serie. Como hemos dicho con anterioridad, este cambio de pendiente en la representación de la serie de los alcoholes es, según nuestra premisa, indicativo de la presencia de puentes de hidrógeno en la superficie. Calculando la ordenada en el origen de la recta de los miembros superiores de la serie, (como en la figura 23) obtenemos los valores de W_a OH de las distintas columnas, este valor comprenderá las interacciones de Keesom y de Debye del $-OH$ sobre una superficie polar.

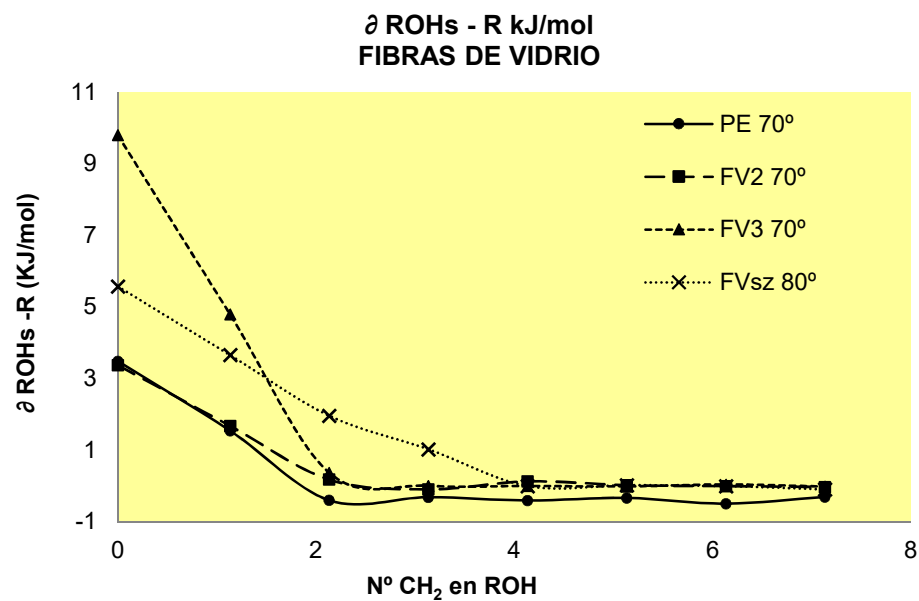
En la figura 44.b. hemos representado el resto de materiales y se puede observar que algunos presentan un leve cambio de pendiente y otros, como el caso la fibra de carbono oxidada (DOX) la pendiente no varía. Esto, siguiendo con nuestra propuesta, nos indica que la capacidad de formar puentes de hidrógeno para estos materiales, es muy baja o nula.

Si calculamos las desviaciones de cada miembro de la serie homóloga respecto a la recta correspondiente en cada columna, obtenemos las desviaciones ∂ , que son apreciables en los primeros términos de la serie y prácticamente cero en los demás. La extrapolación a valor de $x=0$ nos da el ∂OH que representaría la interacción del radical $-OH$ si estuviera él sólo sin ninguna cadena adjunta. En las figuras que se muestran a continuación están los valores de las desviaciones de las rectas, llamados ∂ , en kJ/mol.

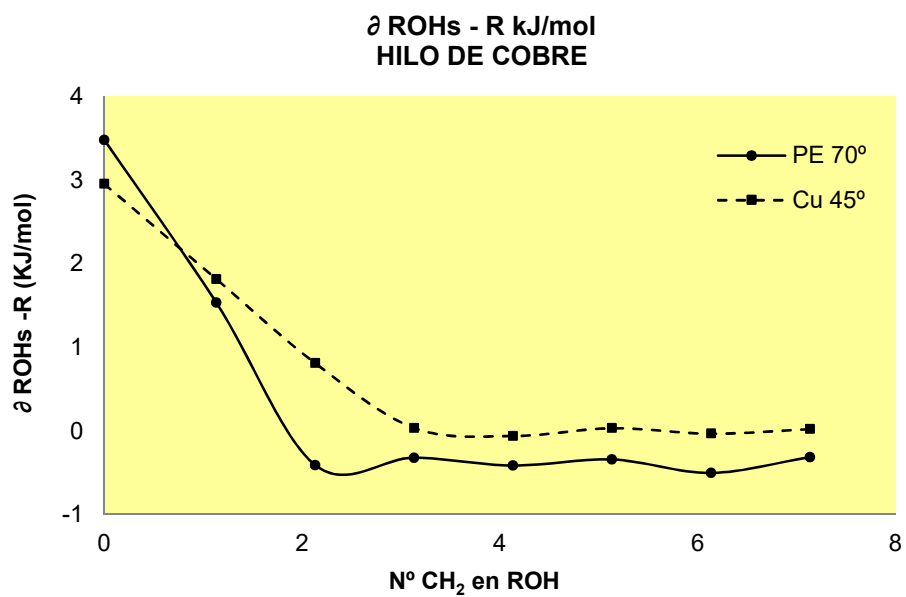
45.a.



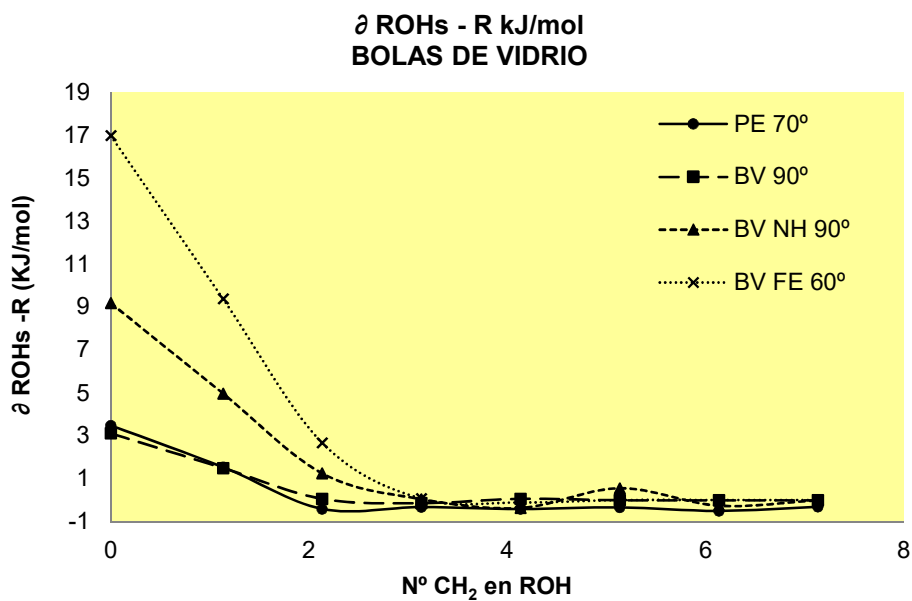
45.b.



45.c.



45.d.



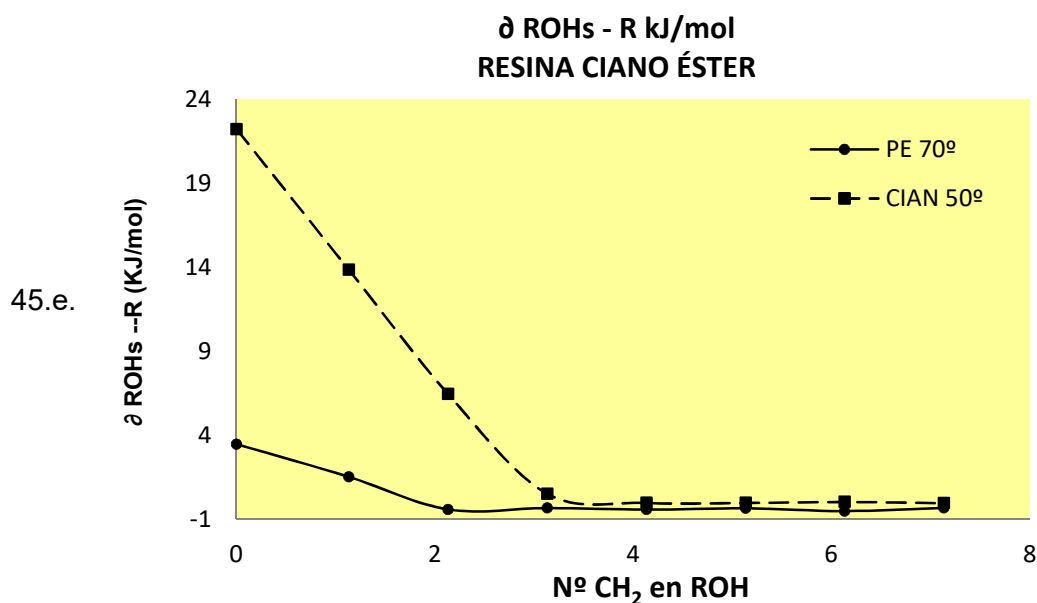


Figura 45. Representación de las desviaciones respecto de las rectas de W_{aROH} de cada miembro de la serie y su extrapolación a $x=0$, en kJ/mol.

A partir de las gráficas de la figura 45, extrapolamos a $x=0$ y obtenemos las interacciones totales del grupo -OH en cada columna. Si les restamos los valores del grupo -OH en la columna de PE, que representan las interacciones de Debye de este grupo, obtenemos las interacciones capaces de formar puentes de hidrógeno.

En la tabla siguiente se presentan los valores de W_{aOH} utilizados en el cálculo de las componentes ácida y básica de la energía superficial y obtenidos por extrapolación a $x=0$ de la recta formada por los miembros superiores de la serie de los alcoholes. También se muestran la extrapolación a $x=0$ de las desviaciones de las rectas antes citadas de los primeros miembros de la serie de los alcoholes menos este valor en PE. La primera columna representa las interacciones de Debay (carácter ácido base) de los alcoholes en cada material y la segunda, las interacciones por puentes de hidrógeno que producirán dichos alcoholes y la obtenemos de restar al valor de δOH en la columna correspondiente, el valor de δOH en la columna de PE.

Tabla 25. Valores de W_{aOH} y ∂OH en X restándole esa magnitud en PE, en kJ/mol.

Muestra	W_{aOH} en X (kJ/mol) (Ac-Bs)	∂OH en X - ∂OH en PE (kJ/mol) (Puentes de H)
PE 70°	7,6	0,0
FV2 70°	27,2	-0,1
FV3 70°	16,0	6,3
FVsz 80°	15,4	2,1
AS4 12K 60° (70-80)	16,0	7,7
AS4 12K 90° (160)	17,1	2,0
D OX 85°	28,0	-1,9
BV 90°	24,2	-0,4
BV NH 90°	18,8	5,7
BV FE 60°	13,8	13,5
Cu 45°	17,3	-0,5
CIAN 50°	14,4	18,8

Los valores de la segunda columna indicarán la afinidad de las distintas columnas para formar puentes de hidrógeno, a mayor energía mayor tendencia. De estos datos podemos deducir:

- *La fibra de vidrio sin sizing (FV2) apenas presenta ∂OH , lo cual es lógico, puesto que los grupos SiOH, existentes en la superficie del vidrio, no forman puentes de hidrógeno, sin embargo, en los casos de la fibra con sizing (FV3 y FVSZ), vemos que su W_{aOH} “Extra” aumenta, ya que el sizing puede formar puentes de hidrógeno debido a la reactividad de sus grupos funcionales (cianoésteres generalmente).*
- *La fibra de carbono (AS4 12K) en este caso se ve que la columna acondicionada a menor temperatura (70-80) presenta el mayor valor de las tres y por tanto, mayor capacidad de formar puentes de hidrógeno por tener posiblemente moléculas de agua aún adsorbidas en su superficie. La columna acondicionada a 160°C no muestra apenas signos de formar puentes de hidrógeno con los alcoholes. En el caso de la columna oxidada DOX, no podemos afirmar qué es lo*



que ocurre porque no tenemos claro qué es lo que hay realmente en la superficie, pero aunque su energía superficial es la mayor de las tres, su capacidad de formas puentes de H es menor incluso que la del PE.

- *Las bolas de vidrio, como ocurre con FV sin sizing, tienen poca capacidad de formas puentes de H, pero al añadirle grupos NH y FE a la superficie, su tendencia aumenta significativamente. Particularmente interesante es la observación de este fenómeno en las bolas de vidrio con tratamiento de trietoxiaminosilano in situ, ya que nos confirma un cierto grado de reacción en superficie y es, por tanto, un indicativo de que el tratamiento superficial ha funcionado. En el caso de la columna BVFe, lo que tenemos realmente son bolas de vidrio recubiertas de resina fenólica, por tanto una parte será vidrio, pero las superficies capaces de formar puentes de hidrógeno, serán debidas a la resina fenólica.*
- *El cobre, no muestra adsorción por puentes de H, como cabía esperar en un material metálico.*
- *La resina cianoéster es la que mayor tendencia tiene a formar enlaces por puentes de hidrógeno, debido a la presencia de sus grupos funcionales, como los bisfenoles (Grupos OH unidos al anillo) o la triazina (con fórmula empírica $C_3H_3N_3$).*



8.2 ENLACES TIPO π .

Si seguimos el mismo razonamiento para los valores de la serie homóloga de los bencenos, la ordenada en el origen de las respectivas rectas nos daría la interacción total del grupo fenilo.

La serie de alquil bencenos presentará una interacción producida por la cadena alquílica y otra por el grupo fenilo -BZ presente en la misma. Inyectados en columnas de PE, que es la columna apolar de referencia para nosotros y no es capaz de formar enlaces π , podemos observar la interacción de Debye del dipolo -BZ en los distintos términos de la serie homóloga. Observamos que, al contrario que en caso de los alcoholes, en la serie de los alquil bencenos, los primeros términos de la serie no presentan variación respecto a la tendencia del resto. Por tanto, no podemos diferenciar entre la interacción de la serie de la cadena alquílica y la del radical fenilo en el valor obtenido por la ordenada en el origen.

En la figura 46 representamos los valores experimentales obtenidos al inyectar la serie de los alquil bencenos en las distintas columnas estudiadas.

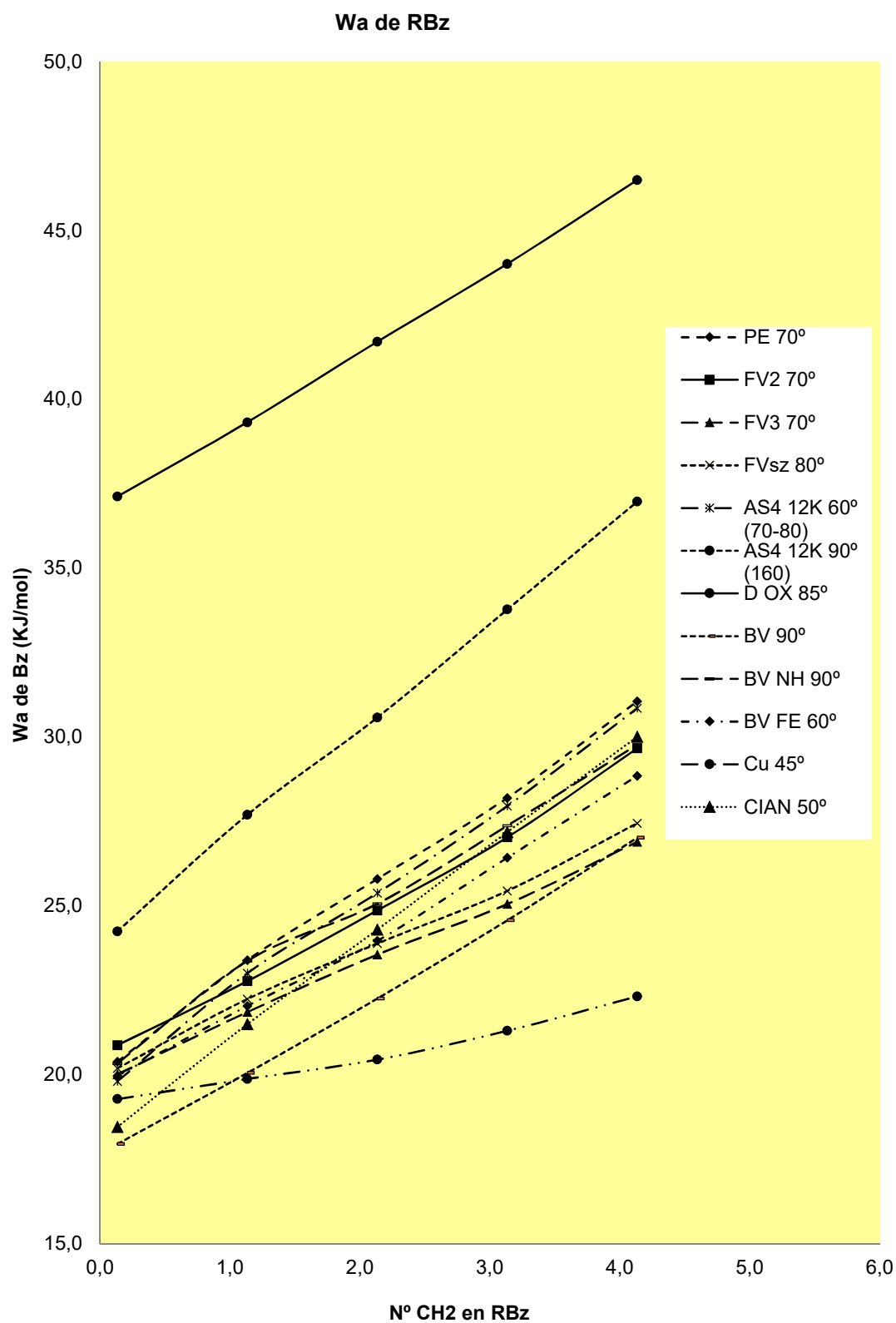


Figura 46. Representación de energías de adsorción de la serie homóloga R-BZ en las columnas en estudio en kJ/mol.

Podemos observar que, en este caso, no se aprecia variación de pendiente en los primeros miembros de la serie, con lo cual a simple vista no somos capaces de distinguir las columnas que presentarán enlaces metálicos. La ordenada en el origen nos dará una estimación de las interacciones de específicas, pero no podemos diferenciarlas.

Tabla 26. Valores de pendiente y ordenada en el origen de las rectas $W_a/N^\circ \text{ CH}_2$ en RBZ para las distintas columnas estudiadas.

	Pendiente	O. Origen (KJ/mol)
AS4 12K 90° (160)	3,2	23,76
CIAN 50°	2,87	18,15
AS4 12K 60° (70-80)	2,74	19,49
PE 70°	2,63	20,12
BV FE 60°	2,44	18,77
FV2 70°	2,4	19,67
BV 90°	2,38	17,15
BV NH 90°	2,36	20,03
D OX 85°	2,34	36,79
FV3 70°	1,67	19,94
FVsz 80°	1,66	21,46
Cu 45°	0,75	18,43

A la vista de la figura 46, se puede observar que los primeros términos de la serie homóloga no presentan una desviación recurrente como ocurre en el caso de la serie de los alcoholes, por tanto, no podemos aplicar el mismo razonamiento que en el caso anterior. La mayor o menor pendiente, indica una mayor o menor interacción de la parte alquílica de la cadena y la ordenada en el origen representa la adsorción debida al grupo fenilo si estuviera sin ninguna cadena alquílica, aunque no podemos diferenciar qué tipo de interacción será. La tabla 26 está ordenada por orden decreciente del valor de la pendiente y se puede observar que



excepto la fibra de carbono con alto acondicionamiento (AS4 (160)) que presenta una pendiente mayor que el resto y la de cobre que lo presenta menor, todas las columnas se encuentran entre en un rango de pendiente similar, por lo que sus interacciones de la parte alquílica serán similares. La fibra AS4 (160) probablemente presenta mayor actividad de la parte alquílica porque ese acondicionamiento hace que las moléculas de agua se eliminen y queden libre los puntos activos de la superficie.

Así pues, en el caso de la serie homóloga de los bencenos, podremos deducir:

- ***No podemos concluir resultados de la observación de estas rectas ya que no se producen desviaciones significativas de los primeros miembros de la familia, como ocurría en el caso de los alcoholes, por tanto no podemos aplicar el mismo razonamiento que en el caso de los enlaces por puentes de hidrógeno.***
- ***Únicamente destaca la pendiente significativamente diferente de la recta correspondiente al hilo de cobre respecto al resto: la menor pendiente de esta recta puede indicar la orientación preferente de los términos de esta serie homóloga a su paso por la columna, más orientados por el grupo aromático sobre el cobre y por tanto menos por la cadena hidrocarbonada, que bien puede significar una afinidad especial del anillo aromático sobre el Cu, que al ser metal de transición del grupo I con orbitales semillenos en su capa externa, sería capaz de aceptar electrones deslocalizados de la nube de electrones π del anillo bencénico, en un enlace de coordinación.***



Resultados y discusión





Conclusiones



CONCLUSIONES



Conclusiones



9 CONCLUSIONES

- 1. El significado de la componente de London Total, calculada mediante la pendiente de la serie de los alcanos, no va mucho más allá de la concentración de los puntos activos en superficies heterogéneas.**

Al inyectar la serie homóloga de los alcanos en una columna, el único tipo de interacciones que se darán serán interacciones polares. Al calcular la componente de London a partir de la pendiente de la recta resultante de representar el logaritmo del volumen de retención frente al número de carbono del alcano, lo que estamos haciendo es tener en cuenta únicamente la componente apolar de la superficie a estudio y estaremos ignorando las interacciones de Debye. Por esto, nuestro método propone un estudio posterior mediante sondas ácidas y básicas para poder calcular la componente de Debye y estimar de esta forma la componente de London total.

- 2. Se propone un nuevo método de cálculo de los valores de AN y DN en valores de “adsorción cromatográfica” (índices de CH₂).**

Los distintos autores calculan los valores de AN y DN a partir de diferentes propiedades físico-químicas, aunque el método de estudio siga el mismo procedimiento, además se utilizan distintas escalas para el cálculo de cada uno de los valores, lo que hace que estos no se puedan comparar entre ellos si no están normalizados. Además los valores calculados se obtienen en distintas unidades que las de la componente de London, por lo que tampoco se pueden hacer comparaciones entre los distintos tipos de interacciones y además los distintos autores no tienen en cuenta las interacciones específicas. Nuestra propuesta se fundamenta en calcular los valores de AN y DN en las mismas unidades que la componente de London, además de tener en cuenta las interacciones de Debye utilizando el polietileno como patrón no polar. Los índices de Kóvats no dependen de las dimensiones de la columna, ni del flujo de gas, ni de ningún otro parámetro del ensayo excepto de la temperatura. Sólo dependen de la muestra gaseosa, la superficie sólida y la temperatura del ensayo, con lo cual será posible la comparación directa de los resultados obtenidos para distintos materiales.



3. Se proponen unos valores de AN y DN para el grupo –OH, como sonda preferente en los estudios de las distintas superficies.

Los valores de AN y DN calculados nos permitirán utilizar la serie homóloga de los alcoholes para calcular los posibles enlaces por puentes de hidrógeno que puede presentar una superficie. Ya que la parte alquílica actuará como su alcano equivalente siguiendo su carácter apolar y el grupo –OH actuará como polar, al cuantificar cada uno de estos efectos por separado, podemos obtener los valores de AN de las distintas superficies y a partir de ahí calcular las distintas propiedades del material.

4. Se propone un método de caracterización de la energía superficial, tanto inespecífica (de London) como polar (ácido-base) en las mismas unidades (mJ/m^2) para distintos refuerzos utilizados en materiales compuestos.

La caracterización de la energía superficial de un material permitirá predecir su respuesta en cualquier proceso que implique cualquier tipo de adhesión. En el caso de los materiales compuestos la formación de la interfase es un proceso evidente de adhesión, por tanto, el método propuesto será de indudable aplicación en este campo. En los métodos clásicos se calculan los distintos tipos de energía en unidades diferentes, con lo que no es posible la comparación entre las distintas energías superficiales para un mismo material, nosotros proponemos un método que unifica las unidades de los distintos tipos de energía, con lo que es posible la comparación entre ellas, así como sumarlas para hacer una estimación de la energía superficial total. El método propuesto también nos permite estimar el porcentaje de superficie polar y apolar de un material.

5. Se hace un ejercicio de estimación de la interacción refuerzo-matriz cianoéster con los valores obtenidos.

A partir de los resultados obtenidos para las energías superficiales de los distintos refuerzos y la matriz estudiada, hemos hecho una estimación de cuáles serían las interacciones entre aquellos y esta en un material compuesto. Esta estimación sería de utilidad en el diseño de materiales compuestos, ya que se podría dar una idea previa de la afinidad que habrá entre refuerzo y matriz y por tanto, se podría saber con antelación si la interfase resultante será lo suficientemente buena en el composite resultante. Esta estimación puede suponer un ahorro de trabajo y económico ya que permite desestimar



posibles combinaciones entre refuerzo y matriz en el estudio previo de nuevos compuestos mediante un ensayo más fiable.

- 6. Utilizando la serie de los N-alcoholes como sondas, obtenemos valores consistentes de la energía superficial, en especial el incluir el valor de la adsorción del OH da mayor credibilidad a los cálculos, y el ajuste W_a teórico y W_a experimental para esta sonda es significativamente bueno.**

En los resultados experimentales obtenidos a partir de los N-alcoholes, los distintos materiales se han comportado como cabía esperar según su tendencia teórica a formar o no puentes de hidrógeno, por lo tanto se puede afirmar que el método es consistente y también se observa que los valores obtenidos experimentalmente para la adsorción de OH presentan una alta coincidencia con los teóricos.

- 7. Se propone una forma de cuantificar la capacidad de una superficie para formar puentes de hidrógeno.**

La presencia de posibles puntos en la superficie capaces de formar puentes de hidrógeno permite predecir la afinidad de esa superficie por otra que presente puntos electronegativos. La formación de enlaces por puentes de hidrógeno en la superficie entre dos materiales que forman un material compuesto dará lugar a una unión estable entre ellos, lo que producirá una interfase estable entre los mismos. Por tanto, la cuantificación de la capacidad para formar puentes de hidrógeno de una superficie puede suponer un criterio tanto a la hora de elegir las componentes de un material compuesto, como en posibles estudios en los que sea importante.

- 8. La serie homóloga de los alquil bencenos pueden ser sondas apropiadas para estudiar los posibles enlaces producidos por los electrones deslocalizados del anillo aromático, lo cual incluiría interacciones por enlaces de coordinación. Se observan indicios de la presencia de los mismos en el hilo de cobre. No hemos podido obtener conclusiones significativas.**

Siguiendo el mismo procedimiento utilizado para la serie de los alcoholes, debería ser posible estudiar la tendencia de una superficie para formar enlaces tipo π . La parte alquílica actuará con carácter apolar, mientras el anillo bencénico, con su nube de electrones deslocalizados, tenderá a formar enlaces π . En este estudio únicamente se ha



observado una ligera tendencia a ello en la columna de cobre, que es la única metálica que hemos estudiado por tanto no hemos podido concluir de forma significativa que este método funcione.

10 TRABAJOS FUTUROS

Quedaría para trabajos futuros el realizar este estudio con la serie homóloga de los alquil bencenos sobre materiales metálicos con capacidad para formar enlaces de coordinación y comprobar si realmente la tendencia observada en la columna de cobre se confirma.



RESUMEN EN CASTELLANO



Resumen en castellano





ESTUDIO DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL DE REFUERZOS POR CROMATOGRFÍA DE GASES INVERSA PARA SU APLICACIÓN EN EL DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS

INTRODUCCIÓN

En la tecnología de materiales compuestos es de vital importancia una buena adhesión entre la matriz y el refuerzo. Ambas partes son partícipes en la formación de la interfase, juegan un papel importante y deben contribuir a una adhesión adecuada.

Tradicionalmente, las principales de sondas utilizadas en IGC a dilución infinita es la serie n-alcano (R-H). La energía libre de adsorción de los miembros de esta serie proporciona un valor significativo: la energía libre de adsorción del grupo CH_2 .

En este trabajo, además, se usan las series homólogas de los n-alcoholes, ROH y n-alquilfenilos, RBz, como sondas para obtener información específica de las características superficiales y se describe un método para obtener el porcentaje de sitios polares, por lo tanto, la componente específica de una superficie X , γ_X^d , y en las mismas unidades de energía, los componentes ácidos y básicos, K_{aX} y K_{bX} . Realizaremos un mapeo ácido-base superficial de las superficies a estudio.

La cromatografía de gases inversa (IGC) ha demostrado ser una herramienta adecuada para estudiar la capacidad de interacción de superficies sólidas. Los solutos se retienen al pasar a través de la columna cromatográfica según su interacción característica con la fase estacionaria, que depende de los grupos funcionales presentes en la superficie y de la naturaleza del soluto. El volumen de retención, V_R está relacionado con la energía libre de adsorción y se pueden obtener muchos parámetros termodinámicos a partir de los datos experimentales.

La interactividad de la superficie de refuerzos y matrices es de importancia clave en los materiales compuestos. Se propone un nuevo enfoque en este trabajo, cuyo principal objetivo es llevar la caracterización ácido-base de las superficies a las mismas unidades que las de la componente de London medida mediante la interacción de n-alcanos con la superficie.

Aquí mostramos un trabajo realizado sobre diferentes refuerzos utilizados en materiales compuestos y la simulación de sus interacciones con una matriz en un



hipotético material compuesto. Se propone un nuevo método de cálculo que permite un mapeo energético de la superficie.

Las tres series homólogas utilizadas como sondas son n-alcanos (R-H), n-alcoholes (R-OH) y n-alquilfenilos, RBz, así como las sondas ácido-base.

OBJETIVOS

Los principales objetivos de esta tesis son:

- *Proponer un nuevo método indirecto, por IGC, para el cálculo de la energía superficial de un sólido para su aplicación en materiales compuestos.*
- *Obtener un mapa superficial en el que se indique la fracción dispersiva de la componente de London, el % de puntos polares en la superficie y los valores de K_a y K_b en las mismas unidades que la componente dispersiva.*
- *Proponer el uso de las series homólogas de alcoholes (ROH) y alquilbencenos (RBz) como sondas para el cálculo de las capacidades de interacción por puentes de hidrógeno y tipo π respectivamente en los refuerzos sólidos.*
- *Como resultado, obtener un mapa superficial para distintos refuerzos utilizados en materiales compuestos y enfrentarlos con una matriz clásica y estudiar su potencial interacción en la interfase.*

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Una vez calculados γ_s^d , K_a y K_b para una superficie X podemos hacer un mapeo superficial como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Mapeo superficial de distintas superficies (KJ/mol).

material	mJ/m ²	mJ/m ²				% Apolar	% Polar
	London total	London pure	KA	KB	Total surface energy		
PE	35	35	0	0	36	100	0
AS4 12K (70-80) 50°	33	0	7	203	211	0	100
AS4 12K (160) 60°	57	0	32	309	341	0	100
AS4 12K OX 90°	85	0	119	253	373	0	100
FV2 70°	34	0	47	263	310	0	100
FV3 60°	22	0	21	122	143	0	100
FVSZ1 40°	26	0	41	112	153	0	100
BV 90°	24	0	13	252	265	0	100
BV-NH 90°	38	0	9	251	260	0	100
BV-Fen 40°	30	4	31	97	132	3	97
Cu 35°	23	0	34	100	134	0	100
CYAN 50°C	34	0	69	86	155	0	100

ESTIMACIÓN DE INTERACCIONES ENTRE REFUERZOS ESTUDIADOS Y MATRIZ CIANO ÉSTER

Los valores de K se pueden obtener aplicando la ecuación:

$$K = KaR * KbM + KbR * KaM \quad (1)$$

Y los resultados obtenidos los presentamos en la tabla 2.

Tabla 2. Cálculo de las interacciones refuerzo matriz (J/m²).

	Riddle-Fowkes (J/m ²)		Gutmann (J/m ²)
Columna	Interacción estimada	Columna	Interacción estimada
DOX 90°	28,6	DOX 90°	29,4
AS4 (160) 90°	22,3	FV2 90°	18,1
FV2 90°	22,2	FVSZ 90°	12,8
BV 90°	19,5	AS4 (160) 90°	12,6
BVNH 90°	19,1	BV 90°	11,6
AS4 (60-70) 60°	14,5	BVNH 90°	11,5
FVSZ 90°	13,2	BVFe 80°	9,1
BVFe 80°	13	FV3 90°	8,5
FV3 90°	10,5	AS4 (60-70) 60°	7,5
Cu 60°	9,9	Cu 60°	5,7

ENLACES POR PUENTES DE HIDRÓGENO

El W_{OH} medido por extrapolación para el n° de C = 0 en los miembros altos de la serie ROH representa las interacciones ácido base producidas por la presencia del grupo OH, y el W_{OH} medido por extrapolación de la línea de metanol-etanol a n° de C = 0, restado este valor en polietileno, representa el enlace por puentes de hidrógeno para el radical -OH. En la tabla 3 mostramos los datos medidos en las distintas muestras.

Table 3. W_a calculado para el radical -OH, para interacciones ácido-base puentes de hidrógeno.

Muestra	W_a OH en X (kJ/mol) (Ac-Bs)	∂ OH en X - ∂ OH en PE (kJ/mol) (Puentes de H)
PE 70°	7,6	0,0
FV2 70°	27,2	-0,1
FV3 70°	16,0	6,3
FVsz 80°	15,4	2,1
AS4 12K 60° (70-80)	16,0	7,7
AS4 12K 90° (160)	17,1	2,0
D OX 85°	28,0	-1,9
BV 90°	24,2	-0,4
BV NH 90°	18,8	5,7
BV FE 60°	13,8	13,5
Cu 45°	17,3	-0,5
CIAN 50°	14,4	18,8

ENLACES π

Los miembros de la serie de los alquil bencenos, son moléculas heterogéneas con una parte alquímica, -R, unida a un anillo aromático. El anillo aromático tiene una alta polarizabilidad debido a la alta movilidad de su nube de electrones deslocalizados, lo

que hace que este grupo tenga afinidad hacia sitios inespecíficos, con interacciones tipo London.

Table 4. Valores of extrapolaciones para $n^{\circ}C=0$ y pendientes de $W_a/N^{\circ} CH_2$ en RBZ Para las diferentes columnas estudiadas.

	Pendiente	O. Origen (KJ/mol)
AS4 12K 90° (160)	3,2	23,76
CIAN 50°	2,87	18,15
AS4 12K 60° (70-80)	2,74	19,49
PE 70°	2,63	20,12
BV FE 60°	2,44	18,77
FV2 70°	2,4	19,67
BV 90°	2,38	17,15
BV NH 90°	2,36	20,03
D OX 85°	2,34	36,79
FV3 70°	1,67	19,94
FVsz 80°	1,66	21,46
Cu 45°	0,75	18,43

CONCLUSIONES

1. El significado de la componente de London Total calculada mediante la pendiente de la serie de los alcanos, no va mucho más allá de la concentración de los puntos activos en superficies heterogéneas.
2. Se propone un nuevo método de cálculo de los valores de AN y DN en valores de "adsorción cromatográfica" (índices de CH_2).
3. Se proponen unos valores de AN y DN para el grupo $-OH$, como sonda preferente en los estudios de las distintas superficies.



- 4. Se propone un método de caracterización de la energía superficial, tanto inespecífica (de London) como polar (ácido-base) en las mismas unidades (mJ/m^2) para distintos refuerzos utilizados en materiales compuestos.**
- 5. Se hace un ejercicio de estimación de la interacción refuerzo-matriz ciano éster con los valores obtenidos.**
- 6. Utilizando la serie de los N-alcoholes como sondas, obtenemos valores consistentes de la energía superficial, en especial el incluir el valor de la adsorción del OH da mayor credibilidad a los cálculos, y el ajuste W_a teórico y W_a experimental para esta sonda es significativamente bueno.**
- 7. Se propone una forma de cuantificar la capacidad de una superficie para formar puentes de hidrógeno.**
- 8. La serie homóloga de los alquil bencenos pueden ser sondas apropiadas para estudiar los posibles enlaces producidos por los electrones deslocalizados del anillo aromático, lo cual incluiría interacciones por enlaces de coordinación. Se observan indicios de la presencia de los mismos en el hilo de cobre. No hemos podido obtener conclusiones significativas.**



RESUMEN EN INGLÉS



Resumen en inglés





STUDY OF THE FREE SURFACE ENERGY IN REINFORCEMENTS BY INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY TO DEVELOPMENT OF COMPOSITES

INTRODUCTION

In composites materials technology it is of key importance the good adhesion between matrix resin and the reinforcement. Both parts of the interface play a role and contribute to the adequate adhesion.

Traditionally, the main reference set of probes used in IGC at infinite dilution is the n-alkane series (R-H). The free energy of adsorption of the members of this series provides a significant value: the free energy of adsorption of the CH₂ group.

In this work n-alcohol, ROH, and n-alkylphenyl, RBz, homologous series, are used as probes to obtain outstanding information of the surface characteristics and a method is described to obtain the percent fraction of polar sites, therefore the purely non-specific component of a surface X, γ_X^d , and in the same energy units the acid and basic components, K_{ax} and K_{bx}. Surface acid-base mapping of the cured resin powders is done at different temperatures.

Inverse Gas Chromatography (IGC) has proved to be a suitable tool to study solid surfaces and their interaction capability. The solutes are retained in their way through the chromatographic column accordingly to their particular interaction with the stationary phase, which depends on the surface groups in the stationary phase and the solute nature. The retention volume, V_R is related to the free energy of adsorption and many thermodynamic parameters can be obtained from the experimental data.

Surface interactivity of fibres and fillers is of key importance in composite materials. A new approach is proposed in this work, the main achievement being to bring acid-base characterization of the surfaces to the same energetic scale than that of the London component of the free surface energy measured by the interaction of n-alkanes with the surface.

The main reference set of probes used in IGC at infinite dilution is the n-alkane series (R-H). The free energy of adsorption of the members of this series provides a significant value, the free energy of adsorption of the CH₂ group.

In this paper we show a work carried out on different reinforcements used in composites materials

A new methodology is proposed which allows an energetic surface mapping.

The three homologous series here used as probes are n-alkanes (R-H), n-alcohols (R-OH) and n-alkylphenyl, RBz as well as the widely acid-base solvent probes.

SUMMARY

The main objectives of this thesis are:

- Propose a new indirect method, by means of Inverse Gas Chromatography (IGC), to calculate the surface energy of a solid in order to find an application in composite materials.
- Getting a surface map showing the dispersive fraction for the London component, the on-surface percentage of polar coordinates /points and the values for K_a y K_b in the same units as the dispersive component.
- Proposing the use of homologous alcohol (ROH) and alkylbenzene (RBZ) series as probes in order to estimate the capacity of interaction by hydrogen bondings and π -type respectively pi type in solid reinforcements.
- As a result, obtaining a surface map for different reinforcements used in composite materials facing them with a classic matrix and study its interaction potential at the interface.

RESULTS AND CONCLUSIONS

SURFACE MAPPING OF SEVERAL MATERIALS

Calculated γ_s^d pure, K_a and K_b of solid X we can map the surface as shown in table 1.

Table 1. Surface map of several solid surfaces in kJ/mol.

material	mJ/m2	mJ/m2				% Apolar	% Polar
	London total	London pure	KA	KB	Total surface energy		
PE	35	35	0	0	36	100	0
AS4 12K (70-80) 50°	33	0	7	203	211	0	100
AS4 12K (160) 60°	57	0	32	309	341	0	100
AS4 12K OX 90°	85	0	119	253	373	0	100
FV2 70°	34	0	47	263	310	0	100
FV3 60°	22	0	21	122	143	0	100
FVSZ1 40°	26	0	41	112	153	0	100
BV 90°	24	0	13	252	265	0	100
BV-NH 90°	38	0	9	251	260	0	100
BV-Fen 40°	30	4	31	97	132	3	97
Cu 35°	23	0	34	100	134	0	100
CYAN 50°C	34	0	69	86	155	0	100

ESTIMATE OF INTERACTIONS BETWEEN THE STUDIED REINFORCEMENTS AND THE CYANATE ESTER MATRIX

The value of K could be obtained by applying the following equation:

$$K = KaR * KbM + KbR * KaM \quad (1)$$

And the results obtained are shown in Table 2.

Table 2. Calculation of reinforcement-matrix interactions in J/m².

	Riddle-Fowkes (J/m ²)		Gutmann (J/m ²)
Columna	Interacción estimada	Columna	Interacción estimada
DOX 90°	28,6	DOX 90°	29,4
AS4 (160) 90°	22,3	FV2 90°	18,1
FV2 90°	22,2	FVSZ 90°	12,8
BV 90°	19,5	AS4 (160) 90°	12,6
BVNH 90°	19,1	BV 90°	11,6
AS4 (60-70) 60°	14,5	BVNH 90°	11,5
FVSZ 90°	13,2	BVFe 80°	9,1
BVFe 80°	13	FV3 90°	8,5
FV3 90°	10,5	AS4 (60-70) 60°	7,5
Cu 60°	9,9	Cu 60°	5,7

HYDROGEN-BRIDGE BOND

The W_{aOH} measured from the extrapolation to n^0 of $C = 0$ in higher member of the ROH series is called OH a-b, and the W_{aOH} measured from extrapolation of methanol-ethanol line to n^0 of $C = 0$, subtracted this value on polyethylene, is called OH h-bridge. In table 3 we show the measured data on several samples.

Table 3. W_a calculated for OH, for acid-base and hydrogen bridge interactions.

Muestra	W_a OH en X (kJ/mol) (Ac-Bs)	∂ OH en X - ∂ OH en PE (kJ/mol) (Puentes de H)
PE 70°	7,6	0,0
FV2 70°	27,2	-0,1
FV3 70°	16,0	6,3
FVsz 80°	15,4	2,1
AS4 12K 60° (70-80)	16,0	7,7
AS4 12K 90° (160)	17,1	2,0
D OX 85°	28,0	-1,9
BV 90°	24,2	-0,4
BV NH 90°	18,8	5,7
BV FE 60°	13,8	13,5
Cu 45°	17,3	-0,5
CIAN 50°	14,4	18,8

π BOND

R-Bz are heterogeneous molecules with an alkyl part, -R, linked to an aromatic ring. This aromatic ring has a remarkable high polarizability due to the high mobility of the delocalized electrons, which makes this group to be preferential point towards unspecific sites, to interact in the London-type way.

Table 4. Values of Extrapolation to $n^{\circ}C=0$ and slope of $W_a/N^{\circ} CH_2$ in RBZ for the different studied columns.

	Pendiente	O. Origen (KJ/mol)
AS4 12K 90° (160)	3,2	23,76
CIAN 50°	2,87	18,15
AS4 12K 60° (70-80)	2,74	19,49
PE 70°	2,63	20,12
BV FE 60°	2,44	18,77
FV2 70°	2,4	19,67
BV 90°	2,38	17,15
BV NH 90°	2,36	20,03
D OX 85°	2,34	36,79
FV3 70°	1,67	19,94
FVsz 80°	1,66	21,46
Cu 45°	0,75	18,43

CONCLUSIONS

1. *The meaning of the London Total component estimated by the slope of the series of alkanes, does not go far beyond the concentration of the active sites in heterogeneous surfaces.*
2. *A new method of calculating AN and DN chromatography adsorption values (CH_2 indexes) is proposed.*
3. *New AN and DN values for the –OH group are proposed, as a preferred probe in the study of different surfaces.*
4. *A method of characterizing the surface energy, both nonspecific (London) and polar (acid-base), is proposed using the same units (mJ/m^2) for different reinforcements used for composite materials.*



5. *An exercise is made to estimate the cyano ester reinforcement-matrix interaction with the values obtained.*
6. *By using, N-alcohol series as probes we get consistent values of surface energy, especially including the OH adsorption value add credits to the calculations and both theoretical and experimental W_a values for this probe is remarkably good.*
7. *A way of quantifying the capacity of a surface to create hydrogen bondings is proposed.*
8. *Homologous series of phenols could be suitable probes to study the potential bonds created by aromatic ring delocalized electrons, where acid-base interactions or π -type bondings could be included. Evidences of their presence could be observed in the copper wire although no meaningful conclusions about this fact have been drawn so far.*



BIBLIOGRAFÍA



Bibliografía





- 1- E.Barbero,R.Zaera,C.Navarro. Curso de Materiales Compuestos. UCIIIIM.
- 2- Sjostrom, E. Wood Chemistry. Fundamentals and applications. Ed. Academic Press, (1981).
- 3- Halpin, John C. Primer on Composite Materials Analysis. CRC Press. ISBN 0-87762-754-1. (1992).
- 4- T. Keller. Progress in Structural Engineering and Materials, 3, 2, 132-140 (2001).
- 5-<http://www.compositesworld.com/blog/post/sampe-europe-highlights-composites-face-challenges-in-next-commercial-airframes/>, 10/13/2015.
- 6- Joseph Jagur-Grodzinski. Polymers for Advanced Technologies, 17,6, 395-418 (2006).
- 7- W. Buchgraber. Material wissenschaft und Werkstofftechnik, 34, 4, 317-321 (2003).
- 8- <http://www.boieng.com/>, 10/13/2015.
- 9- F. Yang, R. Pitchumani. Polymer Composites, 26, 2, 193-208. (2005).
- 10- C.M. Dorris, D.G. Gray, J. Colloid Interface Sci., 77, 353 (1980).
- 11- F.M.Fowkes, J.Phys.Chem., 66, 382 (1982).
- 12- S. Katz, D.G. Gray, J. Colloid Interface Sci. 82, 318 (1981).
- 13- Lloyd D.R. Ward T.C., Schreiber H.P., and Pizana C.C. Inverse Gas Chromatography: Characterization of Polymers and other Materials, ACS Symposium Series 391, Washington, DC (1989).
- 14- C. Saint Flour, E. Papirer, J. Colloid Interface Sci., 91, 69 (1983).
- 15- J. Shultz, L. Laville, C. Martin, J. Adhesion, 23, 1, 45-60 (1987).
- 16- Askeland, D. Ciencia e ingeniería de los materiales. Ed. International Thomson.
- 17- Peggy Hollinger, Financial Times, 15/12/2016.
- 18- Hull D., Clyne T.W. "An introduction to composite Materials", Cambridge University Press, 1996.
- 19- Composites Manufacturing. S.K. Mazumdar. CRC Press, USA, 2002.
- 20- Airframe Structural Design. M.C.Y. Niu. Conmilit Press Ltd., USA, 1991.
- 21- Timoshenko S. "Resistencia de Materiales, Tomo I", Capítulo VII, Ed, Espasa-Calpe Madrid.
- 22- ASM Handbook, vol.21 (Composites).American Society for Materials, USA, 2001.
- 23- Structural Materials Handbook. ESA PSS-03-203.Vol.1. European Space Agency. 1994.
- 24- Laguna, O. Ciencia y Tecnología de los materiales plásticos. Vol. II. Revista de plásticos modernos. Pg. 243.
- 25- Handbook of Composite Fabrication. Editor: G. Akovali. Rapra Technology Ltd. UK, 2001.
- 26- Thostenson, E. et. al. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. Composites Sci. & Tech. 61 (2001) 1899-1912.
- 27- Miravete, A. Materiales Compuestos, Vol. 1. Ed. Reverte.



- 28- Processing and Fabrication Technology, vol.3. M.G. Bader, W. Smith, A.B. Isham, J.A. Rolston, A.B. Metzner. Delaware Composites Design Encyclopedia. Technomic Publishing Co., USA, 1990.
- 29- Polymeric Materials in Aggressive Environments. Neil Drake. Ed. Rapra. Technology LTD.
- 30- Donald V. Rosato, Dominic V. Rosato, John Murphy, "Reinforced plastics handbook", Elsevier, 2004.
- 31- Composite Materials Handbook. M.M. Schwarz. Ed. McGraw-Hill. USA, 1984.
- 32- Gosnell, R. B., (1987) "Thermoplastic Resins", Engineered Materials Handbook, vol. 1: Composites, Metals Park, Oh: ASM International.
- 33- Handbook of composite. G. Luvin. Van Reinhold Company. 1987.
- 34- Z.Dai,F.Shi,B.Zhang,M.Li,Z.Zhang.Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fiber/epoxy interfacial adhesion. Applied surface science 257 (2011)6980-6985.
- 35- Callister, W. introducción a la ciencia e ingeniería de materiales. Ed. Reverte.
- 36- Delaware Design Composites Encyclopedia, vol.3 (Processing and Fabrication technology). Technomic Publications. USA, 1990.
- 37- Evans,A. Zok,. Davis,J. The role of Interfaces in fiber-reinforced brittle matrix composites. Composites Science and Technology 42 (1991) 3-24. Elsevier.
- 38- Barbero, E. J. Introduction to composite materials design, Second Edition. CRC Press, Taylor & Francis, Florida, USA, 2011.
- 39-The Composite Materials Handbook-MIL-17. Volume 1. Guidelines for characterization of structural materials. Technomic publishing. Co. Inc.
- 40-Shackelford, J. Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros. Ed. Pearson.
- 41- J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed., Academic Press, London, 1992, p. 95
- 42- J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press (1985-2004).
- 43- H. M. McNair, J. M. Miller, Basic Gas Chromatography, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1997).
- 44- A. D. Crowell, The Solid-Gas Interface Volume 1 (E. A. Flood, ed.), Marcel Dekker, New York, 175-202, (1967).
- 45- R.J. Stokes, D.F. Evans, Fundamental of Interfacial Engineering. Wiley-VCH. New York, (1996).
- 46- A. T. James and A. J. P. Martin, Biochem. J., 50, 679 (1952).
- 47- A.V. Kiselev, Advances in Chromatography, (J. C. Gidding & R. A. Keller, eds.) Marcel Dekker, New York, (1967).
- 48- O. Smidsrød, J. E. Guillet, Macromolecules 2, 272 (1969).



- 49- M. N. Belgacem, A. Gandini, *Interfacial Phenomena in Chromatography*, (E. Pefferkorn ed.), Marcel Dekker, New York, 41, (1999).
- 50- F.M. Fowkes and M.A. Mostafa, *Ind Eng, Chem*, 17:3 (1978).
- 51- S. Katz, D.G. Gray, *J. Colloid Interface Sci.* 82, 318 (1981).
- 52- N.N. Avgul, G.I. Berezin, A.V. Kiselev, I.A. Lygina, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem.Sci.English Transl.*, 1052 (1957).
- 53- J. Shultz, L. Laville, C. Martin, *J. Adhesion*, 23, 1, 45-60 (1987).
- 54- M.C.Gutiérrez, I.Baráibar, S.Osuna."Fibres' surface mapping by solvent adsorption methods" ICCM-14 San Diego, July 14th-18th. Proceedings of the Conference. Paper nº 1669. CDROM, (2003).
- 55- D.T. Sawyer, D.J. Brookman, *Anal. Chem*, 40,1847 (1968).
- 56- S. Dong, M. Brendlé, J.B. Donnet, *Chromatog.*, 28, 489 (1989).
- 57- J.B. Donnet, S.J. Park, H. Balard, *Chromatog.*, 31, 434 (1991).
- 58- E. Brendlé, E. Papirer, *J. Colloid Interface Sci.*, 194, 207 (1997).
- 59- E. Papirer, E. Brendlé, *J.Chim. Phys.*, 95, 122 (1998).
- 60- V. Gutmann. *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*. Plenum. New York (1978).
- 61- F.L. Riddle, Jr, F.M. Fowkes, *J. Am. Chem. Soc.*,112, 3259 (1990).
- 62- P.Mukhopadhyay, H.P. Schreiber, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 100, 47 (1995).
- 63- M.C.Gutiérrez, S.Osuna, I.Baráibar, *J.Chromatography A*, 1087, 142-149 (2005).
- 64- M.C.Gutiérrez, I.Baráibar, S.Osuna, "*Novel Approach for Inverse Gas Chromatography*" ISC-04, Paris, (2004).
- 65- <https://www.rekursoscientificos.fecyt.es/>
- 66- Mohammadi-Jam S, Waters KE, *Inverse gas chromatography applications: A review*, *Adv Colloid Interface Sci* (2014).
- 67- Mohammad, Mohammad Amin. Accuracy verification of surface energy components measured by inverse gas chromatography. *Journal of chromatography A* Vol: 1399 (88-93) (2015).
- 68- Mohammadi-Jam, S.; Waters, K. E. Inverse gas chromatography analysis of minerals: Pyrite wettability. *Conferencia: 7th International Flotation Conference (Flotation) Ubicación: Cape Town, South Africa Fecha: (2015). Minerals engineering* Vol: 96-97 (130-134) (2016).
- 69- Fekete, E. Csiszar, E. Characterization of the Surface Properties of Cellulosic Fibers in Fibrous and Ground Forms by IGC and Contact Angle Measurements. *Fibers and polymers* Vol: 18 Número: 7 (1255-1262) (2017).



- 70- Basivi, P. K. Sreekanth, T. V. Sivalingam, R. et ál. Surface characterization and London dispersive surface free energy of functionalized single-walled carbon nanotubes with a blend of polytetrafluoroethylene by inverse gas chromatography. *Surface and interface analysis* Vol. Número: 5. (516-524) (2019).
- 71- Kiselev AV, Yashin YI, Bradley J. *Gas-adsorption chromatography*. New York: Plenum Press; 1969.
- 72- Conder JR, Young CL. *Physicochemical measurement by gas chromatography*. New York: Wiley; 1979.
- 73- Butler D, Williams DR. Particulate characterization: inverse gas chromatography. In: Wilson ID, editor. *Encyclopedia of separation science*. Elsevier Science Ltd. 2000. p. 3609–14.
- 74- Shcherbakova K, Yashin YI, Andrej V. Kiselev's contributions to the science of adsorption, molecular interaction and chromatography. *Pure Appl Chem* 1989; 61: 1829–34.
- 75- Bilgic, C. Determination of the surface properties of kaolinite by inverse gas chromatography. *Water science and technology*. Número especial: 2 (319-328) (2018).
- 76- Zhu, Qiao-Na; Wang, Qiang; Hu, Yan-Biao; et ál. Practical Determination of the Solubility Parameters of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bromide ([C(n)C(1)im]Br, n=5, 6, 7, 8) Ionic Liquids by Inverse Gas Chromatography and the Hansen Solubility Parameter. *Molecules* Vol: 24 Número: 7 Número de artículo: 1346 (2019).
- 77- Gray D, Guillet J. A gas chromatographic method for the study of sorption on polymers. *Macromolecules* 1972; 5:316–21.
- 78- Hradil J, Stamberg J, Kaganov AL, Synek P. Investigation of the surface structure of polymers by chromatographic methods. I. Hydrophilized polyethylene capillaries for medical applications. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, vol. 47. Wiley Online Library; 1974. p. 123–9.
- 79- Braun J-M, Guillet J. *Study of polymers by inverse gas chromatography. Mechanisms of polyreactions polymer characterization*. University of Toronto; 1976 107–45.
- 80- Card TW, Al-Saigh ZY, Munk P. Inverse gas chromatography II. The role of “inert” support. *Macromolecules* 1985; 18: 1030–4.
- 81- Demertzis P, Riganakos K, Kontominas M. Water sorption isotherms of crystalline raffinose by inverse gas chromatography. *Int J Food Sci Technol* 1989; 24:629–36.
- 82- Price GJ, Lloyd DR, Ward TC, Schreiber HP. Calculation of solubility parameters by inverse gas chromatography. *ACS Symposium Series*, vol. 391. ACS Publications; 1989. p. 48–58.
- 83- Vidal A, Papirer E, Jiao WM, Donnet J. Modification of silica surfaces by grafting of alkyl chains. I-Characterization of silica surfaces by inverse gas–solid chromatography at zero surface coverage. *Chromatographia* 1987; 23:121–8.



- 84- Nardin M, Papirer E. Relationship between vapor pressure and surface energy of liquids: application to inverse gas chromatography. *J Colloid Interface Sci.* 1990; 137: 534–45.
- 85- Helen H, Gilbert S. Moisture sorption of dry bakery products by inverse gas chromatography. *J Food Sci* 1985; 50: 454–8.
- 86- Ito K, Usami N, Yamashita Y. Syntheses of methyl methacrylate–stearyl methacrylate graft copolymers and characterization by inverse gas chromatography. *Macromolecules* 1980; 13:216–21.
- 87- Ward T, Sheehy D, McGrath J, Riffle J. Inverse gas chromatography studies of poly(-dimethylsiloxane)-polycarbonate copolymers and blends. *Macromolecules* 1981; 14: 1791–7.
- 88- Al-Saigh ZY, Munk P. Study of polymer–polymer interaction coefficients in polymer blends using inverse gas chromatography. *Macromolecules* 1984; 17:803–9.
- 89- Chen CT, Al-Saigh ZY. Characterization of semicrystalline polymers by inverse gas chromatography I. Poly (vinylidene fluoride). *Macromolecules* 1989; 22:2974–81.
- 90- Ban, Tao; Li, Cai-Lian; Wang, Qiang. Determination of the solubility parameter of allyl imidazolium-based ionic liquid using inverse gas chromatography and Hansen solubility parameter in practice. *Journal of molecular liquids.* Vol: 271 (265-273) (2018).
- 91- Legras, A.; Kondor, A.; Alcock, M.; et ál. Inverse gas chromatography for natural fibre characterisation: dispersive and acid-base distribution profiles of the surface energy. *CELLULOSE* Vol. 24 Número: 11 (4691-4700) (2017).
- 92- Daoui, H. Boutoumi, H. Bouhamidi, Y. et ál. Characterization of an Algerian diatomite by inverse gas chromatography: Specific and non-specific contribution and Lewis acid-base parameters. *International journal of polymer analysis and characterization* Vol. 23 Número: 5 (463-473) (2018).
- 93- Voelkel A, Strzemieska B, Adamska K, Milczewska K. Inverse gas chromatography as a source of physiochemical data. *J Chromatogr A* 2009; 1216:1551–66.
- 94- Schultz J, Lavielle L, Martin C. The role of the interface in carbon fibre-epoxy composites. *J Adhes* 1987; 23:45–60.
- 95- Schultz J, Lavielle L. Interfacial properties of carbon fiber-epoxy matrix composites. Inverse gas chromatography characterization of polymers and other materials, *ACS Symposium Ser.* vol. 391: ACS Publications; 1989. p. 185–202.
- 96- Voelkel A. Physicochemical measurements (inverse gas chromatography). In: Poole C, editor. *Gas Chromatography*. Elsevier; 2012. p. 477–94 (Chapter 20).
- 97- Dorris GM, Gray DG. Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers. *J Colloid Interface Sci* 1980; 77:353–62.



- 98- Vukov AJ, Gray DG. Properties of Carbon Fiber Surfaces. Inverse Gas Chromatography, ACS Symposium Series 1988; 391:168–84.
- 99- Ylä-Mäihäniemi PP, Heng JY, Thielmann F, Williams DR. Inverse gas chromatographic method for measuring the dispersive surface energy distribution for particulates. *Langmuir* 2008; 24:9551–7.
- 100- Gamble JF, Davé RN, Kiang S, Leane MM, Tobyn M, Wang SS. Investigating the applicability of inverse gas chromatography to binary powdered systems: an application of surface heterogeneity profiles to understanding preferential probe–surface interactions. *Int J Pharm* 2013; 445:39–46.
- 101- Shi B, Wang Y, Jia L. Comparison of Dorris–Gray and Schultz methods for the calculation of surface dispersive free energy by inverse gas chromatography. *J Chromatography A* 2011; 218:860–2.
- 102- Thielmann F. Introduction into the characterization of porous materials by inverse gas chromatography. *J Chromatography A* 2004; 1037:115–23.
- 103- Papirer E, Balard H, Vidal A. Inverse gas chromatography: a valuable method for the surface characterization of fillers for polymers (glass fibres and silicas). *Eur Polym J* 1988; 24:783–90.
- 104- Kunaver M, Zadnik J, Planinsek O, Srcic S. Inverse gas chromatography—A different approach to characterization of solids and liquids. *Acta ChimSlov* 2004; 51:373–94.
- 105- Voelkel A, Adamska K. Properties of materials as determined by inverse gas chromatography. *Annales UMCS. Chemistry* 2009; 64:169–83.
- 106- Luner PE, Zhang Y, Abramov YA, Carvajal MT. Evaluation of milling method on the surface energetics of molecular crystals using inverse gas chromatography. *Cryst Growth Des* 2012; 12:5271–82.
- 107- Voelkel A. Inverse gas chromatography: characterization of polymers, fibers, modified silicas, and surfactants. *Crit Rev Anal Chem* 1991; 22:411–39.
- 108- Voelkel A. Inverse gas chromatography in characterization of surface. *Chemom Intell Lab Syst* 2004; 72:205–7.
- 109- Voelkel A, Adamska K. Properties of materials as determined by inverse gas chromatography. *Annales UMCS. Chemistry* 2009; 64:169–83.
- 110- Faria, M. Vilela, C. Silvestre, A. et ál. Physicochemical surface properties of bacterial cellulose/polymethacrylate nanocomposites: an approach by inverse gas chromatography. *Carbohydrate polymers* Vol: 206 (86-93) (2019).
- 111- Menzel R, Bismarck A, Shaffer MS. Deconvolution of the structural and chemical surface properties of carbon nanotubes by inverse gas chromatography. *Carbon* 2012; 50:3416–21.



- 112- Cares-Pacheco, M. G.; Calvet, R.; Vaca-Medina, G.; et ál. Inverse gas chromatography a tool to follow physicochemical modifications of pharmaceutical solids: Crystal habit and particles size surface effects. *International journal of pharmaceutics* Vol: 494 Número: 1 (113-126) (2015).
- 113- Niu, Chenkai; Xia, Wencheng; Peng, Yaoli . Analysis of coal wettability by inverse gas chromatography and its guidance for coal flotation. *FUEL* Vol: 228 (290-296) (2018).
- 114- Anhang J, Gray DG. Surface characterization of poly (ethylene terephthalate) film by inverse gas chromatography. *J Appl Polym Sci* 1982;2 7:71–8.
- 115- Guillet J, Al-Saigh ZY. Inverse gas chromatography in analysis of polymers. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; 2006 1–34.
- 116- Kunaver M, Zadnik J, Planinsek O, Srcic S. Inverse gas chromatography—A different approach to characterization of solids and liquids. *Acta ChimSlov* 2004; 51:373–94.
- 117- Lavoie A, Guillet J. Estimation of glass transition on temperatures from gas chromatographic studies on polymers. *Macromolecules* 1969; 2:443–6.
- 118- Smidsrød O, Guillet J. Study of polymer–solute interactions by gas chromatography. *Macromolecules* 1969; 2:272–7.
- 119- Guillet J, Stein A. Study of crystallinity in polymers by use of “molecular probes”. *Macromolecules* 1970; 3:102–5.
- 120- Ansari DM, Price GJ. Chromatographic estimation of filler surface energies and correlation with photodegradation of kaolin filled polyethylene. *Polymer* 2004; 45:1823–31.
- 121- Ansari DM, Price GJ. Correlation of mechanical properties of clay filled polyamide mouldings with chromatographically measured surface energies. *Polymer* 2004; 45:3663–70.
- 122- Voelkel A, Andrzejewska E, Maga R, Andrzejewski M. Examination of surfaces of solid polymers by inverse gas chromatography: 1. Dispersive properties. *Polymer* 1996; 37:455–62.
- 123- Zielinski JM, Hamed M, Balashova IM, Danner RP. Diffusion of solvents in poly (vinyl acetate) and partially and fully hydrolyzed poly (vinyl alcohol). *Polym Int* 2013; 63:221–7.
- 124- Tyagi O, Deshpande D. Inverse gas chromatography of poly (n-butylmethacrylate): effect of flow rate on specific retention volume and detection of glass transition temperature. *J Appl Polym Sci* 2003; 34:2377–88.
- 125- Grimsey IM, Feeley JC, York P. Analysis of the surface energy of pharmaceutical powders by inverse gas chromatography. *J Pharm Sci* 2002; 91:571–83.
- 126- Guo Y, Shalaev E, Smith S. Solid-state analysis and amorphous dispersions in assessing the physical stability of pharmaceutical formulations. *Trends Anal Chem* 2013; 49:137–44.
- 127- Chamarthy SP. The different roles of surface and bulk effects on the functionality of pharmaceutical materials: ProQuest; 2007.



- 128- Heng JY, Thielmann F, Williams DR. The effects of milling on the surface properties of form I paracetamol crystals. *Pharm Res* 2006; 23:1918–27.
- 129- Chamrathy SP, Pinal R. The nature of crystal disorder in milled pharmaceutical materials. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2008; 331:68–75.
- 130- Gamble JF, Leane M, Olusanmi D, Tobyn M, Šupuk E, Khoo J, et al. Surface energy analysis as a tool to probe the surface energy characteristics of micronized materials—A comparison with inverse gas chromatography. *Int J Pharm* 2011; 422:238–44.
- 131- Luner PE, Zhang Y, Abramov YA, Carvajal MT. Evaluation of milling method on the surface energetics of molecular crystals using inverse gas chromatography. *Cryst Growth Des* 2012; 12:5271–82.
- 132- Zhou QT, Denman JA, Gengenbach T, Das S, Qu L, Zhang H, et al. Characterization of the surface properties of a model pharmaceutical fine powder modified with a pharmaceutical lubricant to improve flow via a mechanical dry coating approach. *J Pharm Sci* 2011; 100:3421–30.
- 133- Bendada, K.; Hamdi, B.; Boudriche, L.; et al. Surface characterization of reservoir rocks by inverse gas chromatography: Effect of a surfactant. *Colloids and surfaces A- Physicochemical and engineering aspects* Vol: 504 (75-85) (2016).
- 134- Fekete E, Móczó J, Pukánszky B. Determination of the surface characteristics of particulate fillers by inverse gas chromatography at infinite dilution: a critical approach. *J Colloid Interface Sci* 2004; 269:143–52.
- 135- Keller DS, Luner P. Surface energetics of calcium carbonates using inverse gas chromatography. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2000; 161:401–15.
- 136- Skovbjerg L, Okhrimenko D, Khoo J, Dalby KN, Hassenkam T, Makovicky E, et al. Preferential adsorption of hydrocarbons to nanometer-sized clay on chalk particle surfaces. *Energy Fuel* 2013; 27:3642–52.
- 137- Arsalan N, Palayangoda SS, Burnett DJ, Buiting JJ, Nguyen QP. Surface energy characterization of carbonate rocks. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2013; 436:139–47.
- 138- Arsalan N, Palayangoda SS, Burnett DJ, Buiting JJ, Nguyen QP. Surface energy characterization of sandstone rocks. *J Phys Chem Solid* 2013; 74:1069–77.
- 139- Voelkel A, Strzemieska B. Inverse gas chromatographic evaluation of the extent of cross-linking of resins in grinding tools. *Acta Chromatogr* 2006; 16:140.
- 140- Jurga J, Voelkel A, Strzemieska B. Application of different analytical methods used in the study of the cross-linking of resins in intermediate-product used in manufacturing of abrasive articles. *J Appl Polym Sci* 2009; 112:3305–12.



- 141- Klein, G.L.; Pierre, G. Bellon-Fontaine, M. et ál. Inverse Gas Chromatography with Film Cell Unit: An Attractive Alternative Method to Characterize Surface Properties of Thin Films. *Journal of chromatography science* Vol: 53 Número: 8 (1233-1238) (2015).
- 142- Bauer, F. Meyer, R. Czihal, S. et ál. Functionalization of porous siliceous materials, Part 2: Surface characterization by inverse gas chromatography. *Journal of chromatography. A* (2019)
- 143- Rückriem M, Inayat A, Enke D, Gläser R, Einicke W-D, Rockmann R. Inverse gas chromatography for determining the dispersive surface energy of porous silica. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2010; 357:21–6.
- 144- Tijburg I, Jagiello J, Vidal A, Papirer E. Inverse gas chromatographic studies on silica: infinite dilution and finite concentration measurements. *Langmuir* 1991; 7:2243–7.
- 145- Papirer E, Vidal A, Jiao WM, Donnet J. Modification of silica surfaces by grafting of alkyl chains. II-Characterization of silica surfaces by inverse gas-solid chromatography at finite concentration. *Chromatographia* 1987; 23:279–85.
- 146- Jagiello J, Ligner G, Papirer E. Characterization of silicas by inverse gas chromatography at finite concentration: determination of the adsorption energy distribution function. *J Colloid Interface Sci* 1990; 137:128–36.
- 147- Donnet J-B, Balard H, Nedjari N, Hamdi B, Barthel H, Gottschalk-Gaudig T. Influence of specific surface area of pyrogenic silicas on their heat of immersion in water and on their surface properties assessed using inverse gas chromatography. *J Colloid Interface Sci* 2008; 328:15–9.
- 148- Sidqi M, Ligner G, Jagiello J, Balard H, Papirer E. Characterization of specific interaction capacity of solid surfaces by adsorption of alkanes and alkenes. Part I: adsorption on open surfaces. *Chromatographia* 1989; 28:588–92.
- 149- Brendlé E, Papirer E. A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography for the surface nanorugosity evaluation. *J Colloid Interface Sci* 1997; 194:207–16.
- 150- Brendlé E, Papirer E. A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography. *J Colloid Interface Sci* 1997; 194:217–24.
- 151- Rueckriem M, Hahn T, Enke D. Inverse gas chromatographic studies on porous glass. *Opt Appl* 2012; 42:295–306.
- 152- Díaz E, Ordóñez S, Vega A, Coca J. Evaluation of adsorption properties of zeolites using inverse gas chromatography: comparison with immersion calorimetry. *Thermochim Acta* 2005; 434:9–14.



- 153- Strzemiecka B, Kołodziejek J, Kasperkowiak M, Voelkel A. Influence of relative humidity on the properties of examined materials by means of inverse gas chromatography. *J Chromatogr A* 2012; 1271:201–6.
- 154- Kasperkowiak M, Kołodziejek J, Strzemiecka B, Voelkel A. Effect of impregnating agent and relative humidity on surface characteristics of sorbents determined by inverse gas chromatography. *J Chromatogr A* 2013; 1288:101–4.
- 155- Strzemiecka B, Voelkel A, Kasperkowiak M. Characterization of zeolites as potential new generation fillers in abrasive articles. Physicochemical properties of zeolites and their interactions with resins. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2010; 372:80–5.
- 156- Thielmann F, Butler D, Williams D, Baumgarten E. Characterisation of microporous materials by dynamic sorption methods. *Stud Surf Sci Catal* 2000; 129:633–8.
- 157- Thielmann F, Butler D, Williams D. Characterization of porous materials by finite concentration inverse gas chromatography. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2001; 187:267–72.
- 158- Faria, M. Vilela, C. Silvestre, A. et ál. Physicochemical surface properties of bacterial cellulose/polymethacrylate nanocomposites: an approach by inverse gas chromatography. *Carbohydrate polymers* Vol: 206 (86-93) (2019).
- 159- Alonso, E. Faria, M. Ferreira, A. et ál. Influence of the matrix and polymerization methods on the synthesis of BC/PANi nanocomposites: an IGC study. *CELLULOSE Volumen: 25 Número: 4* (2343-2354) (2018).
- 160- Menzel R, Bismarck A, Shaffer MS. Deconvolution of the structural and chemical surface properties of carbon nanotubes by inverse gas chromatography. *Carbon* 2012; 50:3416–21.
- 161- Y-h Shih, M-s Li. Adsorption of selected volatile organic vapors on multiwall carbon nanotubes. *J Hazard Mater* 2008; 154:21–8.
- 162- Basivi, P. Sreekanth, T, Sivalingam, R. et ál. Surface and interphase analysis. 2019. 51; 5; 516-524.
- 163- Zhang X, Yang D, Xu P, Wang C, Du Q. Characterizing the surface properties of carbon nanotubes by inverse gas chromatography. *J Mater Sci* 2007; 42:7069–75.
- 164- Menzel R, Lee A, Bismarck A, Shaffer MS. Inverse gas chromatography of as received and modified carbon nanotubes. *Langmuir* 2009; 25:8340–8.
- 165- Díaz E, Ordóñez S, Vega A. Adsorption of volatile organic compounds onto carbon nanotubes, carbon nanofibers, and high-surface-area graphites. *J Colloid Interface Sci* 2007; 305:7–16.
- 166- Lazar P, Otyepková E, Banáš P, Fargašová A, Šafářová K, Lapčík L, et al. The nature of high surface energy sites in graphene and graphite. *Carbon* 2014; 73:448–53.



- 167- Bardavid S, Schulz P, Arancibia E. Miscibility of anhydrous cationic surfactant mixtures. *J Mol Liq* 2010; 156:165–70.
- 168- Bardavid S, Schulz P, Arancibia E. IGC studies of binary cationic surfactant mixtures. *J Colloid Interface Sci* 2007; 316:114–9.
- 169- Schaefer C, de Ruiz Holgado M, Arancibia E. Effective solubility parameters of sucrose monoester surfactants obtained by inverse gas chromatography. *Fluid Phase Equilib* 2008; 272:53–9.
- 170- Adamska K, Voelkel A. Hansen solubility parameters for polyethylene glycols by inverse gas chromatography. *J Chromatogr A* 2006; 1132:260–7.
- 171- Choi P, Kavassalis T, Rudin A. Measurement of three-dimensional solubility parameters of nonyl phenol ethoxylates using inverse gas chromatography. *J Colloid Interface Sci* 1996; 180:1–8.
- 172- Pal, A. Kondor, A. Mitra, S. et al. On surface energy and acid-base properties of highly porous parent and surface treated activated carbons using inverse gas chromatography. *Journal and Industrial engineering chemistry*. 69; 432-443; 2019.
- 173- Jagiełło J, Bandoz TJ, Schwarz JA. Inverse gas chromatographic study of activated carbons: the effect of controlled oxidation on microstructure and surface chemical functionality. *J Colloid Interface Sci* 1992; 151:433–45.
- 174- Jagiełło J, Bandoz TJ, Schwarz JA. Application of inverse gas chromatography at infinite dilution to study the effects of oxidation of activated carbons. *Carbon* 1992; 30:63–9.
- 175- Zhang, M. He, Z. et al; Thermodynamics and activity coefficients at infinite dilution for organic compounds in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride *Journal of chemical thermodynamics*; 128; 187-194. 2019.
- 176- Sreekanth TVM, Reddy KS. Analysis of solvent–solvent interactions in mixed isosteric solvents by inverse gas chromatography. *Chromatographia* 2007; 65:325–30.
- 177- Kondor, A. Quellet, C. Dallos, A. Surface characterization of standard cotton fibres and determination of adsorption isotherms of fragrances by IGC. *Surface and interface analysis* Vol. 47 Número: 11 (1040-1050) (2015).
- 178- McLaughlin J, Pope C. Inverse gas chromatography of wool. *J Appl Polym Sci* 1982; 27:1643–54.
- 179- Huson MG, Church JS, Kafi AA, Woodhead AL, Khoo J, Kiran M, et al. Heterogeneity of carbon fibre. *Carbon* 2014; 68:240–9.
- 180- Kafi A, Henderson L, Servinis L, Huson M, Gengenbach T, Khoo J, et al. New surface treatments for low cost carbon fiber. *SAMPE 2013: Education and green sky materials*



technology for a better world. Proceedings of the 2013 Society for the Advancement of Material and Process Engineering: SAMPE; 2013. p. 456–69.

181- Hamieh T, Fadlallah M-B, Schultz J. New approach to characterise physicochemical properties of solid substrates by inverse gas chromatography at infinite dilution: III. Determination of the acid–base properties of some solid substrates (polymers, oxides and carbon fibres): a new model. *J Chromatography A* 2002; 969:37–47.

182- Donnet JB, Park SJ. Surface characteristics of pitch-based carbon fibers by inverse gas chromatography method. *Carbon* 1991; 29:955–61.

183- Cordeiro N, Gouveia C, John MJ. Investigation of surface properties of physicochemically modified natural fibres using inverse gas chromatography. *Ind Crops Prod* 2011; 33:108–15.

184- Zhou J, Yu T, Wu S, Xie Z, Yang Y. Inverse gas chromatography investigation of rubber reinforcement by modified pyrolytic carbon black from scrap tires. *Ind Eng Chem Res* 2010; 49:1691–6.

185- Brendlé E, Dentzer J, Papirer E. Variation of the surface properties of hematite upon heat treatment evidenced by inverse gas chromatography and temperature programmed desorption techniques: Influence of surface impurities and surface reconstruction. *J Colloid Interface Sci* 1998; 199:63–76.

186- Marton Z, Chaput L, Pierre G, Graber M. Lipase hydration state in the gas phase: sorption isotherm measurements and inverse gas chromatography. *Biotechnol J* 2010; 5:1216–25.

187- Benghia, M.; Benalia, M.; Djedid, M.; et ál. Thermodynamic study by gas chromatography of a homologous Series of Alkanes Using New Synthesized Liquid Crystals as Stationary Phases. *Moroccan journal of chemistry* Vol: 6 Número: 1 (203-212) (2018).

188- Price GJ, Shillcock IM. Investigation of mesophase transitions in liquid crystals using inverse gas chromatography. *Can J Chem* 1995; 73:1883–92.

189- Coskun S, Eran BB, Cankurtaran O, Karaman F. Thermodynamics of the mixture of a liquid crystal and a copolymer of dimethylsiloxane. *J Optoelectron Biomed Mater* 2009; 1:91–102.

190- Carbon fibre surface modification using functionalized nanoclay: A hierarchical interphase for fibre-reinforced polymer composites. Zabihi, Omid; Ahmadi, Mojtaba; Li, Quanxiang; et ál. *Composites science and technology*, Vol. 148 (49-58) (2017).

191- On the detection of carbon fibre storage contamination and its effect on the fibre-matrix interface. Li, Quanxiang; Woodhead, Andrea L.; Church, Jeffrey S.; et ál. *Scientific reports*, Vol. 8 N° artículo: 16446 (2018).



- 192- Surface treatment of carbon fibres for interfacial property enhancement in composites via surface deposition of water soluble POSS nanowhiskers. Kafi, Abdullah; Li, Quanxiang; haffraix, Thomas; et ál. *Polymer*, Vol. 137 (97-106). (2018).
- 193- Evaluation of boron industrial solid waste in composite materials. Yazici, Demet Topaloglu; Cetinkaya, Hayrullah. *Composite interfaces*, Vol. 25 N° 1, (13-25) (2018).
- 194- Characterization of chitosan/montmorillonite bionanocomposites by inverse gas chromatography. Bensalem, S.; Hamdi, B.; Del Confetto, S. et ál. *Colloids and surfaces A- physicochemical and engineering aspects*, Vol. 516 (336-344). (2017).
- 195- Surface properties and fibre-matrix adhesion of man-made cellulose epoxy composites. Influence on impact properties. Mader, A.; Kondor, A.; Schmid, T. et ál. *Composite Science and technology*. Vol. 123, (163-170) (2016).
- 196- Atomistic modelling of the adsorption of epoxy and amine molecules on the surface of carbon fibres. Attwood, D; Marshall, PI. 4th International Conference on Interfacial Phenomena in Composite Materials. Eindhoven, Netherlands (1995). *Composites part A- Applied science and manufacturing* Vol. 27 N° 9 (775-779) (1996).
- 197- In-situ modification of cellulose nanofibrils by organosilanes during spray drying. Wang, Lu; Sanders, J. Elliott; Gardner, Douglas G.; et ál. *Industrial crops and products* Vol. 93, N° especial (129-135) (2016).
- 198- Adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites. Kazayawoko, M; Balatinecz, JJ International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, Madison, WI. (1997) fourth international conference on woodfiber-plastic composites. (81-93) (1997).
- 199- Evaluating fiber-matrix interaction in polymer-matrix composites by inverse gas chromatography. Pogue, RT; Ye, J; Klosterman, DA; et ál. 5th International Conference on Interfacial Phenomena in Composite Materials. Eger, Hungary (1997). *Composites part A- Applied science and manufacturing* Vol. 27 Vol. 29 N° 9-10 (1273-1281) (1998).
- 200- D. R. Lide, *Handbook de Chemistry and Physics*, 82nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, P. 9-17 (2001-2002).
- 201- G. M. Dorris and D. G. Gray. *J. Colloid Interface Sci.* **71**, p. 93, (1979).
- 202- F.M. Fowkes, *Ing. Eng. Chem*, 56, 40 (1964).



Bibliografía





FIGURAS Y TABLAS





Figura 1. Evolución de los composites en aviones comerciales.

Figura 2. Materiales del fuselaje del Boeing 787 Dreamliner.

Figura 3. Tipos de unión en la interfase.

Figura 4.- Unión mediante interdifusión en metales y cerámicos.

Figura 5. Modelo del enlace de hidrógeno entre dos moléculas de agua.

Figura 6. Carácter dador-aceptor del puente de H.

Figura 7. Representación de enlaces σ y π .

Figura 8- Representación de $\log t_R$ frente al número de carbonos para los N-alcanos. Obtención de índices de Kóvats.

Figura 9. Representación de ΔG_a frente al n° de carbonos de la serie de los alcanos en una columna de fibra de vidrio a 40°C.

Figura 10. Representación de $\Delta G_a - a(\gamma_{CH_2^d})^{1/2}$ en una columna de fibra de vidrio a 40°C.

Figura 11. Representación de ΔG_a frente al n° CH_2 de la serie de n-alcanos en una columna de PE a 70°C.

Figura 12. Representación la energía libre de adsorción de alcanos y sondas polares, según diferentes métodos bibliográficos.

Figura 13. Representación del cálculo de la componente específica de la energía libre de adsorción.

Figura 14. Representación W_a^{sp} / AN frente DN/AN sobre una fibra de vidrio a 40°C, según el modelo de Dong-Donnet.

Figura 15. Publicaciones referentes a cromatografía de gases inversa desde 1980 hasta la actualidad.

Figura 16. Diagrama para determinar la energía libre superficial del cuarzo por el método de Schultz.

Figura 17. Determinación de la energía libre de Gibbs (ΔG) por el método de Schultz.

Figura 18. Diagrama para determinar la energía libre superficial del cuarzo por el método de Dorris-Gray.

Figura 19. Esquema de un sistema de análisis por IGC.

Figura 20. Variación de I_{CH_2} de las sondas polares con la temperatura en PE.

Figura 21.- Comparación de métodos de cálculo de áreas.

Figura 22. Representación de W_a (en kJ/mol) frente a n° de CH_2 en RX, para las series homólogas RH, ROH y RPh sobre una columna de fibra de carbono.

Figura 23. Descomposición de la energía libre de adsorción de la serie ROH sobre PE en índices de PE.

Figura 24.- Ajuste exponencial de AN y AN* utilizados en la bibliografía



Figura 25. Interacciones de Debye de los patrones polares sobre PE, escalas de Gutmann y Riddle-Fowkes.

Figura 26. Representación de energías superficiales de la serie ROH en kJ/mol.

Figura 27. Representación de la desviación de cada alcohol, de la recta formada con los términos superiores de la serie homóloga en kJ/mol en PE y en la columna X.

Figura 28. Diagrama de flujo de tratamiento de resultados.

Figura 29. Estructura tridimensional del polietileno.

Figura 30. Comparativa entre valores teóricos y experimentales. Método de Riddle-Fowkes con recuadro azul (izqda.) y de Gutmann con recuadro verde (dcha).

Figura 31. Estructura del grafito.

Figura 32. Representación esquemática de interacciones químicas sobre distintos tratamientos superficiales.

Figura 33. Comparativa entre valores teóricos y experimentales.

Figura 34. Estructura de la fibra de vidrio.

Figura 35. Ejemplos del silano como agente acoplante.

Figura 36. Comparativa entre valores teóricos y experimentales para la fibra de vidrio.

Figura 37. Estructura de la resina fenólica.

Figura 38. Obtención de resina fenólica a partir de fenol y formaldehído.

Figura 39. Comparativa entre valores teóricos y experimentales para las bolas de vidrio.

Figura 40. Estructura cristalina del cobre y sus óxidos.

Figura 41. Comparativa entre valores teóricos y experimentales para los hilos de cobre.

Figura 42. Reacción de curado para una resina cianoéster.

Figura 43. Comparativa entre valores teóricos y experimentales para la resina ciano éster.

Figura 44. Representación de energía de adsorción de la serie ROH en las columnas a estudio en kJ/mol.

Figura 45. Representación de las desviaciones respecto de las rectas de W_{aROH} de cada miembro de la serie y su extrapolación a $x=0$, en kJ/mol.

Figura 46. Representación de energías de adsorción de la serie homóloga R-BZ en las columnas en estudio en kJ/mol.



Tabla 1. Resumen comparativo de valores típicos de diferentes propiedades de fibras para MCMP.

Tabla 2. Composición de fibras de vidrio (%).

Tabla 3. Propiedades de distintas fibras de vidrio.

Tabla 4. Propiedades de distintas fibras de carbono.

Tabla 5. Clasificación de matrices de materiales compuestos.

Tabla 6. Temperaturas características para el procesado de diferentes polímeros termoplásticos.

Tabla 7. Efectos de la interfase en las propiedades del material compuesto.

Tabla 8. Contribuciones de Keesom, Debye y London a la interacción de Van der Waals para varios pares de moléculas en vacío a 293 °K.

Tabla 9. Propiedades físicas de algunos patrones.

Tabla 10. Desglose de W_a de las sondas inyectadas en una columna de fibra de vidrio a 40°C, aplicando diferentes métodos de cálculo de la bibliografía.

Tabla 11. Características de las columnas estudiadas.

Tabla 12. Valores de AN, AN* y DN de varios patrones polares según bibliografía.

Tabla 13. Valores de AN y DN en unidades de adsorción cromatográfica por unidad de área sobre el patrón PE.

Tabla 14. Áreas de adsorción de las distintas moléculas patrón y normalización de las mismas tomando como referencia los 6 Å² del grupo metileno.

Tabla 15. Valores bibliográficos de AN y DN para MeOH, EtOH y ButOH.

Tabla 16. Valores calculados de AN, AN*, DN y DN* de los alcoholes.

Tabla 17. Esquema de presentación de resultados.

Tabla 18. Resultados de energía superficial obtenidos para columna de Polietileno.

Tabla 19. Resultados de energía superficial obtenidos para fibra de carbono.

Tabla 20. Resultados de energía superficial obtenidos para fibra vidrio.

Tabla 21. Resultados de energía superficial obtenidos para las bolas de vidrio.

Tabla 22. Resultados de energía superficial obtenidos para el hilo de cobre.

Tabla 23. Resultados de energía superficial obtenidos para la resina cianoéster.

Tabla 24. Cálculo de interacciones refuerzo-matriz ciano éster en J/m².

Tabla 25. Valores de W_{aOH} y ∂OH en X restándole esa magnitud en PE, en kJ/mol.

Tabla 26. Valores de pendiente y ordenada en el origen de las rectas $W_a/N^\circ CH_2$ en RBZ para las distintas columnas estudiadas.



Table 1. Surface map of several solid surfaces in kJ/mol.

Table 2. Calculation of reinforcement-matrix interactions in J/m².

Table 3. W_a calculated for OH, for acid-base and hydrogen bridge interactions.

Table 4. Values of Extrapolation to $n^\circ C=0$ and slope of $W_a/N^\circ CH_2$ in RBZ for the different studied columns.



CURRICULUM VITAE



Curriculum Vitae





DATOS PERSONALES		Fecha del CVA	2019
Nombre y apellidos	Ignacio Baráibar González de Mendoza		
DNI/NIE/pasaporte	5.278.368-Y		

Situación profesional actual

Organismo	Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA)		
Dpto./Centro	Dpto. de Materiales y Estructuras. Área de Materiales Metálicos		
Dirección	Ctra. De Ajalvir, km. 4.		
Teléfono	915202111	correo electrónico	baraibargmi@inta.es
Categoría profesional	Científico Superior de la Defensa	Fecha inicio	Julio/2000

Formación académica

Licenciatura/Grado/Doctorado	Universidad	Año
Licenciado en Ciencias Químicas	Universidad Complutense de Madrid	1999
Diploma de Estudios Avanzados	Universidad Complutense de Madrid	2004

RESUMEN LIBRE DEL CURRÍCULUM

Licenciado en Ciencias Químicas, especialidad de Materiales, por la Universidad Complutense de Madrid. Desarrolló su carrera en el Instituto de Técnica Aeroespacial (INTA) en el Área de Materiales Compuestos entre los años 2000 y 2013, desempeñando labores de Jefe del Laboratorio de Caracterización Mecánica entre 2008 y 2013. Desde 2013 desarrolla su actividad científica en el Laboratorio de Procesos y Tecnología del Área de Materiales Metálicos del INTA. Ha participado en diferentes programas tanto de la Comunidad Europea como del Plan Nacional, así como programas propios del Ministerio de Defensa y distintas colaboraciones con Universidades y centros tanto públicos como privados.

MÉRITOS MÁS RELEVANTES**Publicaciones**

A. Agüero, I. Baráibar, M. Gutiérrez, M. Hernández, R. Muelas and S. Rodríguez, Biomass Corrosion Behavior of Steels and Coatings in Contact with KCl/K₂SO₄ at 550°C under an Oxy-fuel Combustion Atmosphere: a Screening Laboratory Test", Surface and Coatings Technology, 350 pp. 188-200 (2018).

P. Audigié, N. Bizien, I. Baráibar, S. Rodríguez, A. Pastor, M. Hernández and A. Agüero, Proceedings of the SolarPACES 2016 conferences, Abu Dhabi, October 2016.

A. Agüero, I. Baraibar, V. González, R. Muelas and D. Plana, "Coatings for Oxycombustion - Supercritical Steam Boilers Components: Preliminary Results", Oxidation of Metals, **85** pp. 263-281 (2016).

A. Agüero, I. Baráibar, V. González, M. Gutiérrez, R. Muelas and D. Plana. "Coatings for Oxycombustion - Supercritical Steam Boilers Components". ISHOC - International Symposium on High-temperature Oxidation and Corrosion 2014



A. Agüero, I. Baráibar, V. González, M. Gutiérrez, R. Muelas and D. Plana. "Future Oxycombustion-Supercritical Steam Power Plants - Coatings for corrosion protection". Turbine Forum 2014.

M.C. Gutierrez, S. Osuna, I. Baráibar. "Solid surface mapping by inverse gas chromatography": Journal of Chromatography A. Clave: A. Volumen: 1087, Páginas, inicial: 142 final: 149. 2005.

J. Vicens, I. Baráibar, J.A. Viña, J.G. Carrión, B. Corbellá, A. Fernandez Canteli, J.Costa. "Ensayo de flexión con entalla final para la propagación de grietas interlaminares en modo II en materiales compuestos. Estudio experimental en tres laboratorios." Volumen: 22, Páginas, inicial: 317 final: 322. 2005.

Presentaciones en congresos y conferencia.

- DECHEMA 2018. "Laboratory corrosion testing of coatings and substrates in contact with KCl/K₂SO₄ under an oxy-fuel biomass combustion atmosphere" M. Gutiérrez, A. Agüero, I. Baráibar.
- CNMAT 2018. "Corrosion by biomass combustion: testing of materials and coatings for steam power plants boilers". M. Gutiérrez, I. Baráibar, A. Agüero
- CNMAT 2018. "Corrosion testing of nickel-aluminide coatings in molten nitrates for heat storage in concentrated solar power plants". S. Rodríguez, P. Audigié, M. Gutiérrez, I. Baráibar, A. Agüero.
- Solarpaces 2017. "High Temperature Oxidation Protective Coatings for Solar Concentration Power Plants Receivers". A. Agüero, I. Baráibar, P. Gallego, R. Muelas.
- DECHEMA 2015. "Diffusion stable cr enriched slurry aluminide coatings: behavior under steam and oxyfuel fire-side conditions at 650° C". A. Agüero, I. Baráibar, M. Gutiérrez, R. Muelas.
- EXTREMECOAT 2014. "Ni aluminide coating on P92 for oxidation and corrosion protection". I. Baráibar, J.A. Domínguez, A. Agüero.
- EXTREMECOAT 2014. "Steam Corrosion Test for New Generation Steam Power Plant". I. Baráibar, T. El Baraca. A. Agüero.
- COMPTTEST 2006. "New mechanical fixtures for load introduction in DBC tests. J. Vicens, N. Blanco, B. Corbella, J. Costa, I. Baraibar, F. Cabrerizo, J.M. Pintado, A. Fernández-Canteli, J. Viña, A. Argüelles
- MATCOMP 2005. "Ensayo de doble viga en voladizo para la propagación de grietas interlaminares en modo I en materiales compuestos: estudio experimental comparativo en tres laboratorios" J. Vicens I. Baraibar, G. Blanco, J.A. Viña, F. Cabrerizo, B. Corbella, N. Blanco, A. Fernández Canteli, A. Argüelles, J.M. Pintado, J. Costa.



- 2nd European workshop on Structural Health Monitoring, Amazeum Conference Centre at Deutsches Museum, Munich, Marzo de 2004. "Fiber optic sensors for hydrogen cryogenic tank". A.Güemes, M.Frovel, J.M.Pintado, I.Baraibar, E.del Olmo. (Presentación).
- ICCM-14, San Diego, USA, Julio de 2003. "Fiber's surface mapping by solvent absorption methods" M.C.Gutiérrez,I.Baráibar,S.Osuna. (Poster).
- ICCM-14, San Diego, USA, Julio de 2003. "Polymeric resins and their potential interactivity with solid reinforcements: the hydrogen bond" M.C.Gutiérrez,I.Baráibar,S.Osuna. (Presentación).
- ICIGC-1, Imperial College, Londres, Septiembre 2001. "Potential Application of Homologous Series as probes for Inverse Gas chromatography at infinite dilution. I: acid-basic character of surfaces." M.C.Gutiérrez,I.Baráibar,S.Osuna (Presentación).
- ICIGC-1, Imperial College, Londres, Septiembre 2001. "Potential Application of Homologous Series as probes for Inverse Gas chromatography at infinite dilution. II: hydrogen-bridge bond and π bond capability of surfaces." M.C.Gutiérrez, I.Baráibar, S.Osuna. (Presentación).
- ICIGC-1, Imperial College, Londres, Septiembre 2001. "Homologous Series as probes to study the modification of Glass fibre Surface with Temperature by Inverse Gas chromatography." M.C.Gutiérrez, I.Baráibar, S.Osuna. (Poster).
- ISC, París, 2004. "Solid surface mapping by inverse gas chromatography." M.C.Gutiérrez, I.Baráibar, S.Osuna. (Presentación).

Proyectos

H2020-LC-SC3-2018-RES-815147, Lowering Costs by Improving Efficiencies in Biomass Fueled Boilers: New Materials and Coatings to Reduce Corrosion - BELENUS, 2019-2023. D

H2020-NMP-2015-686008 Raising the Lifetime of Functional Materials for Concentrated Solar Power - RAISELIFE, 2016-2020. D

H2020-MG-2015-690819 Super-Icephobic Surfaces to Prevent Ice Formation on Aircraft – PHOBIC2ICE, 2016-2019. D

ENE2014-52359-C3-1-R Generación y Estudio de Recubrimientos para la Protección de Materiales en Atmósferas Agresivas: Sostenibilidad Y Eficiencia Energética-GENERA, 2015-2018. D

FP7-NMP-2012/310436 Production of Coatings for New Efficient and Clean Coal Power Plant Materials–POEMA financiado por la Comunidad Europea, 2013-2016. D

KMM-VIN Engineered Micro and Nanostructures for Enhanced long-term high-temperature materials Performance (EMEP) dentro de la plataforma europea Materials for Energy financiado por el INTA, 2012-2016. D



Proyecto MILANO, desarrollo de sistemas aéreos no tripulados. Proyecto del Ministerio de Defensa. (2008- 2019).

Proyecto EVISER “Ensayo Virtual y Supervisión Estructural de Revestimientos Reforzados con Larguerillos de Fibra de Carbono”, TRA2006-15718-C02-02, financiado por Ministerio de Ciencia y Educación y dentro del Plan Nacional de I+D.

Proyecto AVIZOR. Proyecto del Ministerio de Defensa. (2005-2009).

Proyecto CRYOFOS. Proyecto de la Agencia Espacial Europea (ESA). Con participación de EADS-CASA- Espacia, INTA, UPM-ETSIA, Energy Technology (Alemania). (2002-2005).

Proyecto RIGPAN. Proyecto del plan nacional de I+D. Con participación de Gamesa Desarrollos Aeronauticos. (2005-2008).

Proyecto GRINCOMP. Proyecto del plan nacional de I+D. Con participación de la Universidad de Oviedo y la Universidad de Girona. (2004-2006).

Desarrollo de Materiales Milinanoreforzados. Proyecto del plan nacional de I+D. (2001-2003).

Proyecto INtelligent COMposites PROducts (INCOMPRO). Proyecto de la Comunidad Europea, Con participación de la Universidad de Windsor (Canada), ETHZ-UKB, Garo comp. Rolla SP, Propellers SA, Centro CIM della Svizzera Italiana, SYSTUS internacional, KUL, Stratiforme industries, Desempeñando funciones de coordinador en el INTA (2000-2002).

Contratos

Estudio de fallos en servicio para PETRONOR
Investigador principal: Alina Agüero Bruna, INTA.
Duración, desde: 2015 hasta: 2016.

Cursos impartidos:

- Experiencia como profesor en el curso “Materiales Compuestos para Defensa”, organizado por el INTA para profesionales titulados de las Fuerzas Armadas, celebrado de 2005 a 2010.
- Experiencia como profesor en el curso “Introducción a los Materiales Compuestos Estructurales”, organizado por el INTA, perteneciente al Itinerario Formativo: Técnicas Experimentales de Apoyo a la Investigación (I+D+i) del Programa de Acciones Conjuntas subvencionado por el INAP, celebrado los años 2008, 2009 y 2010.